

УДК 538.9

ПРОБЛЕМА ОПИСАНИЯ РЕЛАКСАЦИОННЫХ МОД В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

© 2023 г. А. А. Волков¹, С. В. Чучупал¹, *

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: MirrorMan@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.04.2023 г.

После доработки 22.05.2023 г.

Принята к публикации 28.06.2023 г.

Обсуждается проблема выбора модели для описания широких релаксационных полос поглощения — дисперсии в спектрах диэлектрического отклика веществ. Приводится пример преодоления трудности описания диэлектрических спектров жидкой воды заменой дебаевского релаксатора переторможенным лоренцевским осциллятором.

DOI: 10.31857/S0367676523702563, EDN: ZBPXIV

ВВЕДЕНИЕ

Диэлектрическая спектроскопия (ДС) относится к числу эффективных методов исследования электродинамических свойств вещества. Информация о веществе извлекается путем анализа параметров электромагнитного излучения, взаимодействовавшего с исследуемым образцом. Зондирование осуществляется кусочно-непрерывным сканированием, которое с помощью разных по технике экспериментальных методов может проводиться в широчайшем диапазоне спектра электромагнитных волн, реально — 10^{-5} – 10^{15} Гц [1–4]. Экспериментальные данные представляются в виде спектров диэлектрического отклика (диэлектрической проницаемости для диэлектриков и/или проводимости для проводников). Спектры сшиваются в частотные панорамы, которые в конечном счете выглядят как частотный ландшафт пиков поглощения и соответствующих им ступенек диэлектрической дисперсии. Информация о веществе содержится в расположении пиков, их интенсивности и ширине.

Извлечение информации из диэлектрических спектров представляет собой сложную физическую задачу, ее решению посвящено множество работ известных авторов [5–12], которыми проводился поиск диэлектрического отклика вещества методами статистической и термодинамической теорий. Для описания микроскопических процессов в веществе были найдены возможности представления их в диэлектрическом отклике набором простых одночастичных моделей дисперсии, составляющих сегодня основной практический инструмент ДС. В качестве отправных и наиболее популярных утвердились модели

дебаевского релаксатора и лоренцевского осциллятора (в большом множестве вариантов) [9, 11–13]. В практике ДС и литературе в обороте находится масса таких моделей. С их помощью множеством исследователей и нами, в частности, решались задачи из области физики диэлектриков, сегнетоэлектриков, полупроводников, сверхпроводников, ионных проводников [14–16]. Было замечено, что при попытках углубленной интерпретации исходных диэлектрических панорам возникают проблемы несоответствия и даже явной противоречивости схожих по смыслу параметров, представляемых разными феноменологическими моделями. Это создает трудность в дальнейшем развитии теории. Простыми средствами (введением поправочных коэффициентов) усовершенствовать базу не удастся, возникает проблема оценки адекватности стартового феноменологического описания диэлектрического спектра и выбора первичной модели — единственно правильной для дальнейшего ее развития.

Ниже мы обсуждаем отмеченную трудность описания диэлектрических спектров и приводим пример ее преодоления для случая дебаевской диэлектрической релаксации в жидкой воде.

ПЕРВИЧНЫЙ ВЫБОР ДИСПЕРСИОННОЙ МОДЕЛИ

Технически ДС реализуется с применением большой линейки аппаратных методов: проводной импедансной спектроскопии, волноводной микроволновой спектроскопии, квазиоптической инфракрасной и оптической спектроскопии [1–4]. На стадии представления и интерпретации экспе-

риментальных данных специфичность экспериментальных методов нивелируется.

В контексте построения панорам ДС дополняют два других спектральных метода: рассеяние света и рассеяние нейтронов, — результаты которых, хотя опосредованно, могут выражаться в терминах диэлектрической восприимчивости и сравниваться с результатами ДС [17, 18]. В этом ряду ДС имеет несколько важных преимуществ. Первое — измеряемая величина $Z(\omega)$, комплексный импеданс, прямо пересчитывается в параметры материальных уравнений Максвелла: диэлектрическую проницаемость $\epsilon(\omega)$, проводимость $\sigma(\omega)$ и обратные им электрический модуль $M(\omega)$ и сопротивление $\rho(\omega)$. Именно эти величины в первую очередь получаются из статистических расчетов, что открывает возможность прямой сверки теории с экспериментом. Второе — рекордно широкий частотный рабочий диапазон 10^{-5} – 10^{15} Гц. Это свойство наполняет диэлектрические спектры большим количеством дисперсионных полос, перспективных для моделирования. Третье — возможность независимого измерения действительной и мнимой частей функции отклика, что позволяет наилучшим образом различать теоретические модели, используемые для подбора спектров [13]. Методы же комбинационного рассеяния света и рассеяния нейтронов позволяют определять только мнимую часть. Дополнительные ограничения на выбор модели накладывают интегральные соотношения Крамерса–Кронига [19]. При большой широте диапазона ДС эффективность их применения растет. Необходимость подгонять к спектру одновременно действительную и мнимую части диэлектрического отклика резко ограничивает пространство поиска и придает найденной модели однозначность.

При составлении диэлектрических панорам спектральные данные из разных частотных диапазонов унифицируются — приводятся к общим параметрам. Каким? Вспоминаем, что действительная и мнимая части $Z(\omega)$ получаются из экспериментально измеренных фазового и амплитудного сдвигов синусоидальной электромагнитной волны, зондирующей образец [1–4]. Пары действительной и мнимой частей $\epsilon(\omega)$, $\sigma(\omega)$, $M(\omega)$ или $\rho(\omega)$ происходят из $Z(\omega)$ на равных, т.е. эквивалентны. Эквивалентность содержит подвох: выбор пары для дальнейшего анализа зависит от воли исследователя. Цитируем: “Dipole relaxation behaviour is *normally* represented in terms of ϵ^* and electric conduction behaviour in terms of σ^* , Z^* , M^* or ρ^* ” [1]. Считается, что для ионных растворов и расплавов “it is *more convenient* to consider the electrical conductivity... or the complex electrical modulus” [20] (курсив наш). Слова, выделенные курсивом: “обычно” и “более удобно” — отражают неуверенность в единственности избранной модели. Такая неопределенность чревата путани-

цей, она “is a *source of confusion* when assessing the dielectric/electrical properties of a given material reported in the literature” [1]. Действительно, спектральные характеристики отклика в разных представлениях отличаются. Например, релаксации, выраженные в терминах $M(\omega)$, появляются на более высокой частоте, чем выраженные в терминах $\epsilon(\omega)$ [1]. Таким образом, получается, что выбор исследователем спектральных данных для моделирования осуществляется интуитивно, практически — наиболее доступным технически способом.

На следующем этапе — обработки спектральных данных — выбор стартовой феноменологической модели также зависит от *предварительных* представлений исследователя об исследуемом веществе. Среди большого количества моделей, предлагаемых статистической физикой, подходящую модель приходится просто угадывать. Задача выбора сравнительно проста для добротных резонансных мод и усложняется для сильно уширенных. Она становится совсем неопределенной с превращением полос поглощения в широкий бесструктурный фон.

Из сказанного следует, что процесс извлечения информации из диэлектрических спектров не строго детерминирован: на некоторых этапах он зависит от *волевых* решений исследователя. По этой причине, понятно, существенно разными могут быть параметры уравнений движения, лежащих в основе использованных феноменологических моделей. В уравнениях движения соотносятся параметры электромагнитного поля и вещества. В расчетные частоты колебаний, времена релаксации, длины и времена свободного пробега и т.п. “упрятывается” квантовая природа явлений [21]. Извлеченные из спектров параметры — найденные “из эксперимента” — являются, по сути, “вещью в себе”. Далее, по цепочке, они сами становятся исходной базой для разработки более детальных моделей.

ДЕБАЕВСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ЖИДКОЙ ВОДЕ

Давнюю образцовую задачу по теме интерпретации диэлектрического спектра предоставляет вода. В жидкой фазе ее диэлектрический отклик выглядит как мощный $\epsilon(\omega)$ -колокол диэлектрических потерь. Его изучение продолжается десятилетиями, но молекулярное происхождение так и остается непонятным [22]. Нерешенную задачу на уровне ДС составляет описание спада потерь на высоких частотах. Для подавления высокочастотных потерь предлагаются специальные модели, в частности, например, модель случайной частотной модуляции (SFM-модель) [23]. В свете сказанного в предыдущем параграфе мы полагаем, что проблема может быть снята переформулировкой задачи, а именно: переходом к более адек-

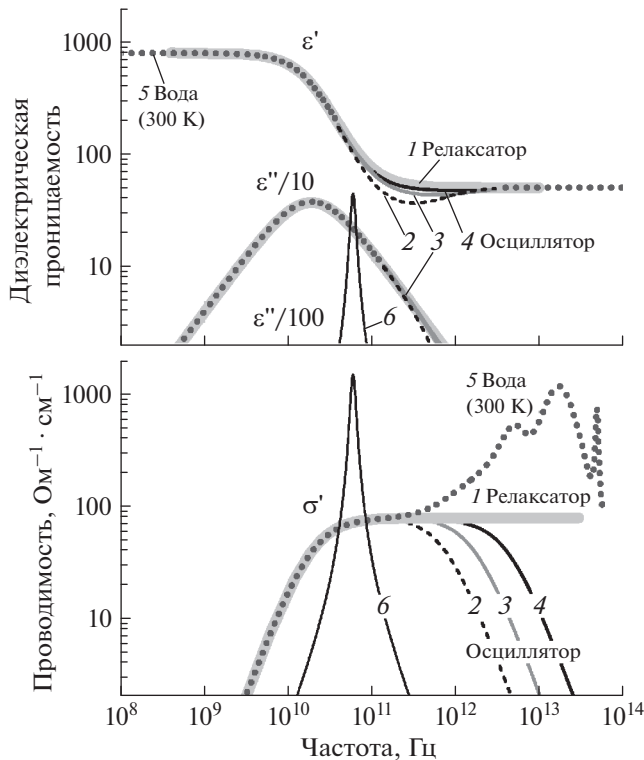


Рис. 1. Сравнение диэлектрических контуров релаксатора (1) (кривая 1) и переторможенного осциллятора (2) (кривые 2, 3, 4) между собой и с диэлектрическими спектрами жидкой воды, построенными согласно справочным данным [26, 27] (точечные кривые 5). Модельные параметры релаксатора (кривая 1): $\Delta\epsilon = 74$, $\nu_D = 19$ ГГц – и “эквивалентного” осциллятора: $\Delta\epsilon = 74$, $\nu_0 = 120$ ГГц (кривая 2), 180 ГГц (кривая 3), 280 ГГц (кривая 4) с синхронно увеличивающимся затуханием по закону $\gamma = 2\pi\nu_0^2/\nu_D$. Кривая 6 – контур исходного незаторможенного осциллятора с $\omega_0 > \gamma$ ($\omega_0 = 2\pi\nu_0 = 380$ ГГц, $\gamma = 63$ ГГц).

ватному представлению исходных “экспериментальных” спектров. Кавычки напоминают, что выбор подачи спектров неоднозначен.

ДС-исследования жидкой воды, наполняющие литературу, сходны по представлению диэлектрических спектров в терминах диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ и описанию дебаевской релаксации феноменологической моделью дебаевского релаксатора:

$$\epsilon_D(\omega) = \Delta\epsilon/(1 + i\omega\tau_D), \quad (1)$$

где $\Delta\epsilon$ – диэлектрический вклад, τ_D – время релаксации. Наш подход состоит в том, чтобы рассматривать эти же спектры на языке проводимости $\sigma(\omega)$ и описывать их моделью лоренцевского осциллятора:

$$\epsilon_L(\omega) = \Delta\epsilon\omega_0^2/(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma), \quad (2)$$

где ω_0 – собственная частота осциллятора и γ – затухание, для случая $\gamma \gg \omega_0$ (случай переторможенного осциллятора).

Спектр $\sigma'(\omega)$ получается простым умножением $\epsilon''(\omega)$ на частоту: $\sigma'(\omega) = \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega)$, где ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума. Диэлектрические потери в этом случае относятся не к периоду поля, как это принято, а к единице времени. Верно, что это “сводится к введению вместо $\epsilon''(\omega)$ новой функции $\sigma(\omega)$ ”; этим переобозначением исчерпывается физический смысл этой функции” [19]. Однако, подобно иллюзии “Ваза Рубина”, диэлектрический спектр воды неоднозначен для восприятия: если в стандартной форме $\epsilon''(\omega)$ в нем принято видеть переориентацию молекулярных диполей [24], то в предлагаемой нами форме $\sigma'(\omega)$ мы усматриваем микроскопическую картину, альтернативную стандартной, а именно – трансляционное перемещение однозарядных ионов H_3O^+ и OH^- (в форме электролитических эффектов Дебая–Хюккеля–Фалькенхагена [25]).

На языке проводимости меняется взгляд на давнюю для ДС проблему. Ее порождает повсеместное использование для описания дебаевской релаксации релаксационной формулы (1), которая на высоких частотах дает неустраняемый нефизичный вклад в проводимость. Причина появления этого вклада понятна, если помнить, что исходное диффузионное уравнение движения для релаксации не учитывает быструю вторую производную координаты по времени.

Обратимся к привычному для спектроскопистов факту, что форма спектра дебаевского релаксатора (1) близка к спектру отклика переторможенного лоренцевского осциллятора (2). Сопоставление моделей представлено на рис. 1. Спектры отклика релаксатора и переторможенного осциллятора наложены на отклик дебаевской релаксации воды, построенный согласно справочным данным [26, 27], который в данном случае служит фоном. Из показанных спектров $\epsilon'(\omega)$, $\epsilon''(\omega)$ и $\sigma'(\omega)$ видно, что спектры диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$ релаксатора и переторможенного осциллятора отличаются незначительно. Лишь в области частот 10^{11} – 10^{12} ГГц осциллятор дает небольшой провал, находящийся на пределе экспериментального обнаружения по отношению к релаксатору. В спектре диэлектрических потерь $\epsilon''(\omega)$ релаксатор и переторможенный осциллятор практически неразличимы.

В то же самое время, спектры $\sigma'(\omega)$ релаксатора и переторможенного осциллятора различаются кардинально. При этом низкочастотное плечо трапеции $\sigma'(\omega)$ осциллятора тоже идеально повторяет отклик релаксатора (кривая 1), но на высоких частотах трапеция $\sigma'(\omega)$ (кривые 2, 3 и 4) уходит вниз по отношению к горизонтальной полке диэлектрических потерь релаксатора. На высоких частотах спектр $\sigma'(\omega)$ релаксатора не за-

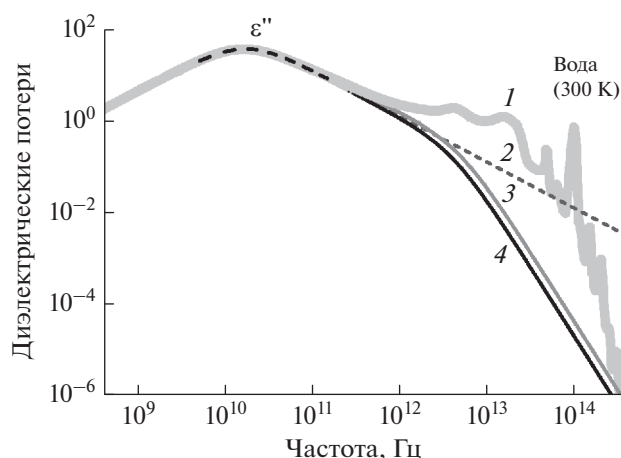


Рис. 2. Попытки описания высокочастотного фоновое поглощения жидкой воды [26, 27] (кривая 1) тремя моделями: дебаевского релаксатора (1) (кривая 2), случайной частотной модуляции [23] (кривая 3) и переторможенного осциллятора (2) (кривая 4).

висит от частоты (имеет бездисперсионный вид). В этом кроется суть проблемы: частотный интеграл проводимости $\sigma'(\omega) = \text{const}$ расходится, что не соответствует соотношениям Крамерса—Кронига [19]. Таким образом, использование усеченного во времени подхода для описания спектра проводимости на частотах выше характерной частоты релаксации некорректно.

На рис. 2 показано, как замена дебаевского релаксатора лоренцевским осциллятором на этапе обработки спектров снимает проблему их дальнейшей интерпретации. Продемонстрировано совпадение графиков простого переторможенного осциллятора со спектром диэлектрических потерь, рассчитанным в рамках сложной статистической теории [23].

Перспективность предлагаемого нами подхода мы демонстрируем в недавно вышедших работах [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неопределенность первичного выбора феноменологической модели для описания релаксационных мод в спектре диэлектрического отклика веществ названа важной причиной трудности дальнейшей микроскопической интерпретации экспериментальных данных в диэлектрической спектроскопии. Представлен пример преодоления трудности этого типа для случая описания дебаевской релаксации в жидкой воде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kremer F., Schönhals A.* Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer, 2003. 750 p.

2. *Kaatz U.* // Meas. Sci. Technol. 2013. V. 24. No. 1. Art. No. 012005.
3. *Dissado L.* // In: Springer handbook of electronic and photonic materials. Cham: Springer International Publishing AG, 2017. P. 219.
4. *Woodward W.H.H.* // In: Broadband dielectric spectroscopy: a modern analytical technique. Washington: Amer. Chem. Soc., 2021. P. 3.
5. *Fröhlich H.* // Trans. Faraday Soc. 1946. V. 42. Art. No. A003.
6. *Cochran W.* // Adv. Phys. 1960. V. 9. No. 36. P. 387.
7. *Huber D.L., Van Vleck J.H.* // Rev. Mod. Phys. 1966. V. 38. No. 1. P. 187.
8. *Silverman B.D.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. No. 1. P. 203.
9. *Barker A.S. Jr.* // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. No. 10. P. 4071.
10. *Dieterich W., Fulde P., Peschel I.* // Adv. Phys. 1980. V. 29. No. 3. P. 527.
11. *Jonscher A.K.* // J. Physics D. 1999. V. 32. No. 14. P. R57.
12. *Dyre J.C., Schröder T.B.* // Rev. Mod. Phys. 2000. V. 72. No. 3. P. 873.
13. *Buixaderas E., Kamba S., Petzelt J.* // Ferroelectrics. 2004. V. 308. No. 1. P. 131.
14. *Petzelt J., Kozlov G.V., Volkov A.A.* // Ferroelectrics. 1987. V. 73. No. 1. P. 101.
15. *Kozlov G., Volkov A.* // Top. Appl. Phys. 1998. V. 74. P. 51.
16. *Волков А.А., Прохоров А.С.* // Изв. вузов. Радиофиз. 2003. Т. 46. № 8–9. С. 732; *Volkov A.A., Prokhorov A.S.* // Radiophys. Quantum Electron. 2003. V. 46. No. 8–9. P. 657.
17. *Nielsen O.F.* // Annu. Rep. Prog. Chem. C. 1993. V. 90. P. 3.
18. *Bellissent-Funel M.-C., Teixeira J.* // J. Mol. Struct. 1991. V. 250. No. 2–4. P. 213.
19. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Том VIII. Электродинамика сплошных сред. 2-е изд. М.: Наука, 1982. 621 с.
20. *Kaatz U., Feldman Y.* // Meas. Sci. Technol. 2006. V. 17. No. 2. P. R17.
21. *Туров Е.А.* Материальные уравнения электродинамики. М.: Наука, 1983. 158 с.
22. *Elton D.C.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. No. 28. P. 18739.
23. *Shiraga K., Tanaka K., Arikawa T. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V. 20. No. 41. P. 26200.
24. *Del Valle J.C., Aragón C., Marqués M.I., Gonzalo J.A.* // Ferroelectrics. 2014. V. 466. No. 1. P. 166.
25. *Atkins P., de Paula J.* Physical Chemistry. 8th ed. N.Y.: OUP, 2006. 1072 p.
26. *Ellison W.J.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. V. 36. No. 1. P. 1.
27. *Querry M.R., Wieliczka D.M., Segelstein D.J.* // In: Handbook of optical constants of solids II. San Diego: Academic Press, 1998. P. 1059.
28. *Васин А.А., Волков А.А.* // ЖТФ. 2020. Т. 65. № 9. С. 1470; *Vasin A.A., Volkov A.A.* // Tech. Phys. 2020. V. 65. No. 9. P. 1411.
29. *Volkov A.A., Chuchupal S.V.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 365. Art. No. 120044.

The problem of description of relaxation modes in the dielectric spectroscopy**A. A. Volkov^a, S. V. Chuchupal^{a, *}**^a *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119991 Russia*^{*}*e-mail: MirrorMan@yandex.ru*

The problem of a model choice for description of broad absorption—dispersion relaxation bands in the dielectric spectroscopy is discussed. An example of the spectra processing difficulty negotiation by replacing the Debye relaxation with the overdamped Lorentzian is given.