



DOI: <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.11.18>

УДК: 537.86; 631.432.2; 528.88

ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВРЕМЕН ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИЙ В МИНЕРАЛЬНОЙ СРЕДНЕГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ

Ю.И. Лукин, А.Ю. Каравайский

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук – обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН
660036, Красноярск, ул. Академгородок 50, стр.38

Статья поступила в редакцию 9 августа 2024 г.

Аннотация. Измерены спектры комплексной диэлектрической проницаемости образцов минеральной среднеглинистой почвы из Краснодарского края, Российской Федерации, с различной влажностью при температуре 20°C, в частотном диапазоне электромагнитных волн от 15 МГц до 50 ГГц. Проведен анализ диэлектрических релаксаций в исследуемой влажной почве с помощью метода восстановления функции распределения времен релаксаций из измеренных спектров комплексной диэлектрической проницаемости. Обнаружено, что для влажной минеральной почвы функция распределения времен релаксаций является дискретной с четырьмя релаксациями. Исследованы времена и относительный вклад диэлектрических релаксаций в спектр комплексной диэлектрической проницаемости минеральной почвы в зависимости от влажности в рассматриваемом частотном диапазоне.

Ключевые слова: диэлектрическая проницаемость, минеральная почва, спектроскопия, функция распределения времен релаксации.

Финансирование: Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института Физики СО РАН.

Автор для переписки: Лукин Юрий Иванович, rsdlu@ksc.krasn.ru

Введение

Для диэлектриков характерны множественные поляризационные процессы, проявляющиеся в виде диэлектрических релаксаций. Но эти релаксации могут быть разнесены в частотном диапазоне. Например, для молекул воды характерна ориентационная релаксация диполей в СВЧ диапазоне и релаксации, связанные с переходом электронов на другие энергетические уровни в оптическом диапазоне. В СВЧ диапазоне спектр комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) воды с хорошей точностью описывается формулой Дебая [1]. Для сложных молекул диэлектриков, таких, как бензолы, парафины в диапазоне частот от МВ до СВЧ диапазона обнаружено несколько релаксационных процессов, связанных с различием симметрии молекул в разных плоскостях. Для таких диэлектриков спектр КДП описывается в виде суммы функций Дебая, каждая из которых характеризует отдельную релаксацию [2-5]. Для жидких диэлектриков часто возникает ситуация, когда из-за различия внутреннего поля по объему диэлектрика, у части молекул наблюдается отклонение времен релаксаций от наиболее вероятного значения, в этом случае имеет место распределение релаксации [6]. Для описания спектров КДП диэлектриков с распределением времен релаксаций вводят функцию распределения времен релаксации (ФРВР). В отдельных случаях можно использовать функцию распределения Гаусса, также существуют модели КДП Кола-Кола, Дэвидсона–Коула, Гаврилияка-Негами [7-9], которые используют простые формулы описания спектров КДП диэлектриков, учитывающих распределение диэлектрических релаксаций посредством эмпирических параметров, однако физический смысл этих параметров неясен. Для того, чтобы определить ФРВР из спектра КДП, используют метод восстановления ФРВР [10-15]. Метод восстановления ФРВР позволяет получить как непрерывную функцию распределения, так и описать множественные релаксационные процессы с помощью дискретной ФРВР. Однако данная задача сводится к решению уравнения Фредгольма первого рода, которая относится к классу некорректных задач. Для решения данного уравнения в [10] был использован

метод Фурье-преобразования. Данный метод позволяет довольно точно выявить основные релаксационные процессы и их времена релаксации, но найденная ФРВР при этом может принимать отрицательные значения. В [11, 12] использовался метод гистограмм для нахождения ФРВР. Данный метод позволяет с достаточно хорошей точностью восстановить ФРВР, но при этом используются данные только мнимой части КДП спектра, кроме того, при наличии ненулевой проводимости на постоянном токе, данный метод не применим на частотах ниже 10 ГГц. В работе [13] предложено использовать метод Монте-Карло для нахождения ФРВР, но он, как и метод в [11, 12] использует только данные мнимой части КДП и также должно выполняться условие отсутствия свободных зарядов, способных быть источником постоянного тока. В работах [14, 15] в процессе поиска ФРВР применяется метод регуляризации Тихонова, который часто используется для решения некорректных задач, а условие неотрицательности значений ФРВР обеспечивалось использованием вариации метода наименьших квадратов с поиском ненулевых решений [16]. Данный подход довольно универсальный, можно использовать данные и мнимой, и вещественной части КДП, а также позволяет включить в перечень искомым неизвестных проводимость на постоянном токе. Очевидно, что метод, предложенный, авторами [14, 15], наилучшим образом подходит для восстановления ФРВР почв, т.к. в почвах присутствуют как связанные заряды, участвующие в процессах поляризации, так и свободные заряды, являющиеся источниками постоянного тока. Метод восстановления ФРВР применяется не только к диэлектрическим спектрам, но и для исследования релаксаций иной природы, например, механических упругих релаксаций [17], для интерпретации данных ЯМР измерений [18] и др.

Как правило, метод восстановления ФРВР применялся только к однородным диэлектрикам. Авторы работы [12] определяли ФРВР для жидких кристаллов, [13] – для полимеров, [14] – для водных растворов солей и трителенгликоля. Однако для исследования релаксаций почв метод восстановления непрерывного ФРВР не применялся, за исключением работы

[19]. В работах [20, 21] была использована диэлектрическая модель гетерогенной смеси на основе рефракционной модели с использованием многорелаксационной дискретной модели Дебая для описания КДП почвенной воды. На основе анализа влажностных зависимостей КДП с применением рефракционной модели было определено две категории воды, диэлектрические свойства которых отличаются. Данные категории воды в соответствии с общепринятой классификации были отнесены к связанной и несвязанной воде. Для некоторых почв среди объема связанной воды удавалось выделить еще две категории: прочносвязанную и рыхлосвязанную воду. При этом количество релаксаций было зафиксировано на основе гипотетического предположения о том, что для всех категорий почвенной воды характерна ориентационная дипольная поляризация, кроме того, в связанной воде предполагалось присутствие межфазных поляризаций Максвелла-Вагнера [22, 23]. Авторами были найдены времена релаксаций и параметры, определяющие их вклад в спектры КДП категорий почвенной воды. Данный метод исследования релаксаций в почвах очень трудоемкий, т.к. требует измерения множества образцов почв с различной влажностью, кроме того, принимаются множество теоретических допущений: ограничения в рамках выбранной диэлектрической модели, количество релаксационных процессов.

В представленной работе применяется феноменологический подход метода восстановления ФРВР к анализу диэлектрических релаксационных процессов во влажной минеральной почве, при котором почва рассматривается как однородный диэлектрик с зарядами, распределенными по объему, участвующими в диэлектрических релаксациях, и свободными зарядами ионов, являющимися источником постоянного тока. При этом количество релаксаций и их параметры определяются из анализа спектра КДП без предварительной обработки и необходимости выбора диэлектрической модели почв. С помощью такого подхода в рассматриваемой минеральной почве определяется количество релаксаций, их частотный диапазон и относительный вклад в спектр КДП почв, а также исследуется влияние влажности почвы на параметры релаксационных

процессов. При этом все полученные параметры в этом случае являются эффективными, относящимися ко всей почвенной смеси.

1. Метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости

Для измерений была выбрана минеральная среднеглинистая почва. Образец почвы был отобран из слоя, залегающего до 20 см, в зоне Краснодарского края, Россия. Состав почвы в соответствии с гранулометрическим анализом следующий: песок – 10,6%, ил – 51,35%, глина – 38,05%, согласно классификации USDA.

Перед измерениями равное количество почвы распределялось по бьюксам. В каждую бьюксу с почвой было добавлено заранее рассчитанное количество дистиллированной воды, так чтобы получилось равномерное увеличение влажности от сухой почвы до наименьшей влагоемкости. Затем бьюксы герметично запечатывались и выдерживались 7 суток при комнатной температуре для того, чтобы влага в почве могла равномерно распределиться по объему. По истечении 7 суток проводились диэлектрические измерения образцов. До и после измерений проводилось взвешивание образца с контейнером, таким образом определялось количество воды, которое терялось за время измерения. По истечении серии измерений было установлено, что потерь в массе воды во время измерений не наблюдалось. После измерений образцы помещались в сушильный шкаф, в котором при температуре 104°C они находились в течении 24 часов. Далее осуществлялось очередное взвешивание нагретых образцов, так чтобы дополнительная влага не успевала адсорбироваться, в результате которого определялась масса сухого образца. Используя измеренные массы влажного, m_s , и сухого образца, m_d , вычислялась объемная влажность, W , по следующей формуле:

$$W = \frac{V_w}{V_d} = \frac{m_s - m_d}{V_c \cdot \rho_w}, \quad (1)$$

где V_w – объем воды в почве, V_d – объем сухой почвы, V_c – объем контейнера, $\rho_w = 1 \text{ г/см}^3$ – плотность воды.

Измерения КДП влажных образцов проводились в частотном диапазоне от 50 МГц до 15 ГГц с использованием коаксиального измерительного контейнера. Измеряемый образец почвы с заданной влажностью помещался в контейнер, выполненный в виде жесткой коаксиальной линии. Для измерений образцов с малой влажностью использовался контейнер длиной 37 мм, для образцов с высокой влажностью – контейнер длиной 17 мм. Радиус внешней оболочки обоих контейнеров составлял 7 мм, радиус центрального проводника – 3 мм. С помощью векторного анализатора цепей Keysight N5232 были записаны частотные спектры амплитуды и фазы элемента матрицы рассеивания S_{12} влажных образцов почв. С помощью методики, изложенной в [24], с использованием измеренных значений элемента матрицы рассеивания S_{12} были получены спектры действительной и мнимой частей КДП влажных образцов почв. Погрешность измерения вещественной части КДП составляет от 1 до 10%, мнимой – от 6 до 30% для образцов почв различной влажности.

2. Метод восстановления ФРВР

Будем считать, что спектры мнимой и вещественной частей КДП почвы могут быть описаны следующими формулами для однородного диэлектрика с ФРВР $g(\tau)$ в соответствии с теорией, изложенной в [25]:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau) d(\lg \tau)}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad (2a)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)(\omega\tau) d(\lg \tau)}{1 + (\omega\tau)^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_r \omega}, \quad (2b)$$

где $G(\tau) = \tau \ln 10 \cdot g(\tau)$, ε_0 – низкочастотный предел ДП (НПДП), ε_{∞} – высокочастотный предел ДП (ВПДП), $\omega = 2\pi f$, f – частота электромагнитного (ЭМ) поля, σ – удельная проводимость на постоянном токе, $\varepsilon_r = 8.854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. В формулах (2) интегрирование проводится по логарифмической переменной, т.к. обычно поиск ФРВР осуществляется в широком интервале времен, охватывающий несколько порядков значений.

Также требуется выполнение условия нормировки искомой функции распределения:

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1, \int_0^{\infty} G(\tau) d(\lg \tau) = 1. \quad (3)$$

Решение системы уравнений (2) будем находить по методике, аналогичной той, что описана в [14]. Будем искать ФРВР в некотором интервале от $\lg \tau_{min}$ до $\lg \tau_{max}$ с равномерным шагом $h_{\tau} = \lg \tau_{i+1} - \lg \tau_i$ для i -го значения. Диапазон $\lg \tau$ поиска ФРВР в данной работе был выбран от $\lg(10^{-12})$ до $\lg(3 \cdot 10^{-8})$ исходя из того, что нижняя и верхняя границы частот максимального поглощения ЭМ поля, f_l и f_h , обусловленные релаксационными процессами и связанные с нижней и верхней границей времен релаксаций τ_l и τ_h соотношением $1 / (2\pi\tau_{l,h})$, условно превышают каждую границу интервала частот измерений примерно в 10 раз. При этом каждому τ_i будем сопоставлять значение функции распределения g_i . Тогда уравнение (2) примет дискретную форму:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \sum_{i=1}^{\max} \frac{\Delta\varepsilon_i}{1 + (\omega\tau_i)^2}, \quad (4a)$$

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^{\max} \frac{\Delta\varepsilon_i (\omega\tau_i)}{1 + (\omega\tau_i)^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_r \omega}, \quad (4б)$$

где $\Delta\varepsilon_i = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) g(\tau_i) h_{\tau}$.

Таким образом, при условии измеренных n значений вещественной и мнимой частей КДП образца, уравнение (2) сводится к системе линейных алгебраических уравнений относительно неизвестных $\Delta\varepsilon_i$, ε_{∞} и σ . Однако уравнение (2) является уравнением Фредгольма первого рода, которое относится к классу некорректных задач, поэтому при решении полученной системы уравнений будет использован метод регуляризации Тихонова. Само решение системы уравнений (4) будет осуществляться в соответствии с методом наименьших квадратов путем минимизации функционала, который с учетом регуляризатора запишется в следующем виде:

$$\min \Phi = \min \|Y - BX\|^2 + \alpha^2 \|RX\|^2, \quad (5)$$

где α – коэффициент регуляризации,

$$Y_{2nx1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \dots \\ \varepsilon_n \\ \varepsilon_1 \\ \dots \\ \varepsilon_n \end{pmatrix}, \quad B_{2nx(m+2)} = \begin{pmatrix} 1 & \frac{1}{1 + \omega_1 \tau_1} & \dots & \frac{1}{1 + \omega_1 \tau_m} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & \frac{1}{1 + \omega_n \tau_1} & \dots & \frac{1}{1 + \omega_n \tau_m} & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \frac{\omega_1 \tau_1}{1 + \omega_1 \tau_1} & \dots & \frac{\omega_1 \tau_m}{1 + \omega_1 \tau_m} & 1 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \frac{\omega_n \tau_1}{1 + \omega_n \tau_1} & \dots & \frac{\omega_n \tau_m}{1 + \omega_n \tau_m} & 1 \end{pmatrix}, \quad X_{(m+2)x1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_\infty \\ \Delta \varepsilon_1 \\ \dots \\ \Delta \varepsilon_m \\ \sigma \end{pmatrix},$$

R – оператор регуляризатора, представляющий из себя диагональную матрицу с двойными производными, которые вычисляются для элементов X с помощью следующих приближенных выражений:

$$\frac{\partial^2 x_i}{(\partial \lg \tau)^2} = \frac{x_{i-1} - 2x_i + x_{i+1}}{h_\tau^2}. \quad (6)$$

Поскольку значения за пределами выбранных границ интервала τ не известны, значения регуляризационной функции на границах рассматриваемого интервала были приняты равными самим граничным значениями τ : τ_0 и τ_{\max} . Таким образом регуляризационная матрица R принимает следующий вид:

$$R_{(m+2)x(m+2)} = \begin{pmatrix} h_\tau^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & h_\tau^2 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & h_\tau^2 & 0 \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & 0 & h_\tau^2 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

Итоговый функционал можно переписать в более удобном виде:

$$\min \Phi = \min \left\| \begin{pmatrix} Y \\ 0 \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} B \\ \alpha R \end{pmatrix} X \right\|^2. \quad (8)$$

Для нахождения минимума функционала (8) была использована функция *nls* пакета *scipy.optimize* в среде программирования *python*, аналогичная функция в среде *matlab*: *lsqnonneg*. Обе функции реализуют метод наименьших квадратов для решения системы алгебраических уравнений с условием поиска ненулевых неизвестных, описание данного алгоритма можно найти в главе 23 монографии [16].

В результате минимизации функционала (8) находим параметры $\Delta \varepsilon_i$ для каждого времени релаксации τ_i из заданного набора, ВПДП, ε_∞ , а также проводимость образца на постоянном токе, σ . НПДП находится из условия (3) с помощью следующего соотношения:

$$(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) = \sum_{i=1}^{\max} \Delta \varepsilon_i. \quad (9)$$

Значения ФРВР $g_i(\tau_i) \Big|_{i=1 \dots \max}$ для выбранных τ_i рассчитывается по следующей формуле:

$$g_i(\tau_i) = \frac{\Delta \varepsilon_i}{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) h_\tau} \Big|_{i=1 \dots \max}. \quad (10)$$

3. Выбор коэффициента регуляризации

Добавление регуляризационного оператора искажает функцию распределения $g(\tau)$, найденную с помощью минимизации функционала (8), делая ее более гладкой, с другой стороны, повышает устойчивость решения уравнения. Коэффициент регуляризации α в (5) определяет степень сглаженности функции $g(\tau)$: при увеличении α гладкость функции $g(\tau)$ увеличивается, а при уменьшении – уменьшается, но при этом решение может оказаться неустойчивым. Будем выбирать коэффициент регуляризации таким, чтобы можно было отличить по форме ФРВР дискретное распределение времен релаксации от непрерывного,

при этом норма (8) не должна превышать погрешность измерения КДП образцов. Для этого применим метод восстановления ФРВР с разными значениями коэффициента α к теоретическим спектрам КДП, построенным с функциями распределений на основе модели Кола-Кола, а также однорелаксационной модели Дебая.

Модель КДП Кола-Кола имеет следующий вид [7]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (i\omega\tau_0)^{1-\beta}}, \quad (11)$$

где τ_0 – наиболее вероятное значение времени релаксации, β – коэффициент распределения времени релаксации. Параметр β в модели (11) определяет границы ширины разброса значений времен релаксации относительно значения τ_0 , при $\beta = 0$ формула (11) соответствует однорелаксационной модели Дебая.

ФРВР для модели Кола-Кола имеет вид [7]:

$$G(\tau) = \frac{\ln 10}{2\pi\tau} \cdot \frac{\sin \pi\beta}{\cosh((1-\beta)\ln(\tau/\tau_0)) - \cos \pi\beta}. \quad (12)$$

На рис. 1 показаны восстановленные ФРВР $G(\tau)$ теоретических спектров КДП, рассчитанных с помощью модели Кола-Кола для различных значений параметров модели β и различных значений коэффициента регуляризации. Рассчитанные с помощью формулы (12) истинные значения ФРВР показаны на рис. 1 линиями черного цвета. Следует отметить, что для спектров КДП, рассчитанных по модели Дебая, удавалось восстановить ФРВР даже при $\alpha = 0$, тогда как в случае модели Кола-Кола, при α меньше 0,001 достигнуть сходимости итерационного процесса не удавалось.

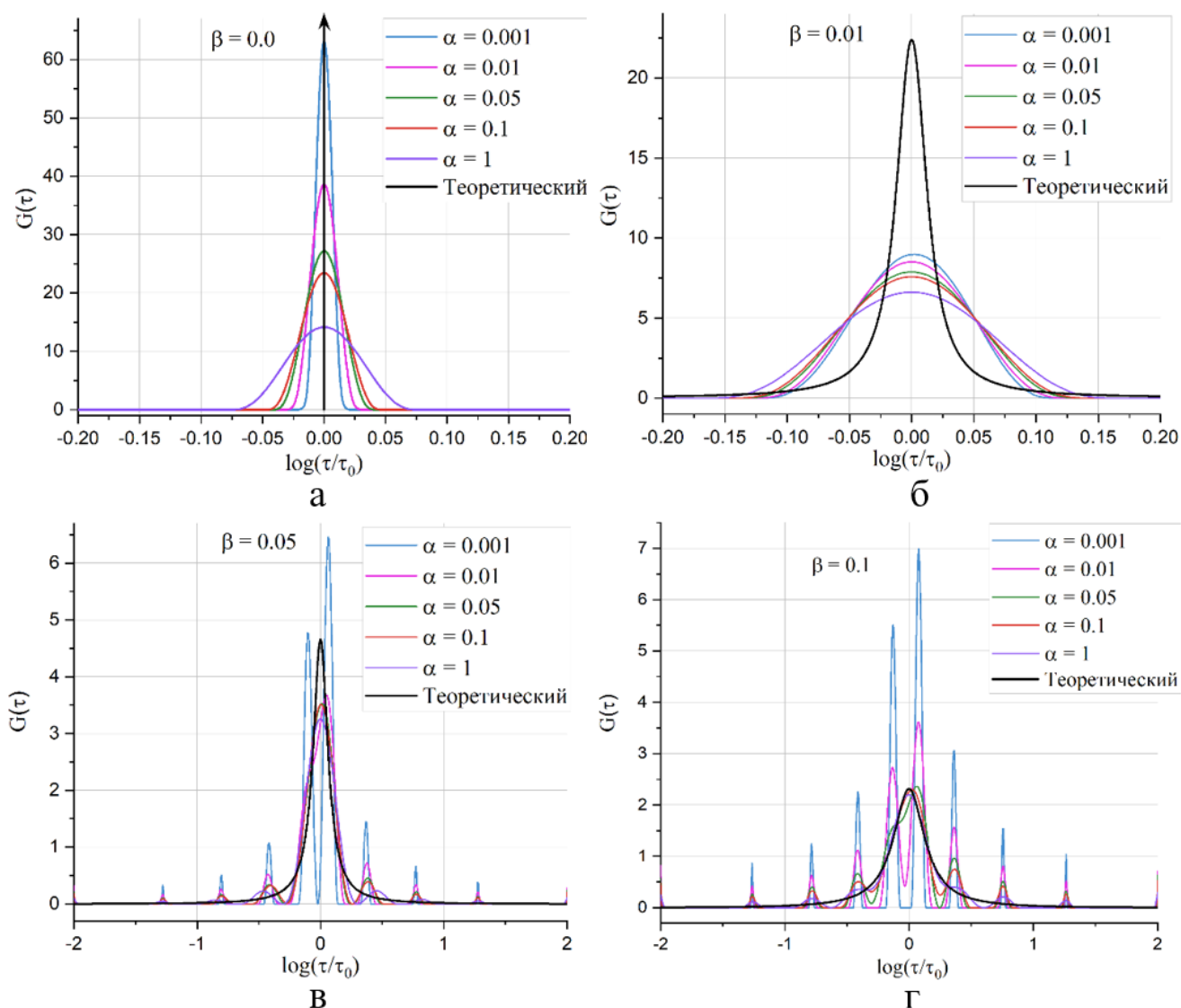


Рис. 1. Найденная и рассчитанная ФРВР модели Кола-Кола при разных параметрах модели β и при разных значениях коэффициента регуляризации α .

При значении параметра $\beta = 0$ (см. рис. 1а) найденная ФРВР, соответствующая однорелаксационной модели Дебая, описывает КДП вещества, все молекулы которого обладают одинаковым временем релаксации τ_0 , ФРВР при этом имеет вид дельта-функции. На рис. 1 видно, что при увеличении параметра β увеличивается ширина ФРВР, а ее амплитуда уменьшается, однако при изменении коэффициента регуляризации в рассматриваемом интервале от 0,001 до 1 площадь, ограничиваемая ФРВР не меняется. Для значения параметра $\beta = 0,01$, когда полуширина ФРВР составляет 0.7 % от ширины диапазона τ , в котором происходит поиск значений функции, полуширина восстановленных ФРВР, как и в случае однорелаксационного распределения дебаевского типа,

увеличивается с увеличением значения α , а амплитуда – уменьшается. Начиная со значения параметра $\beta = 0,05$, когда полуширина функции релаксации составляет 3.5 % интервала поиска τ , восстановленная ФРВР принимает вид множества единичных релаксаций. О непрерывности истинной ФРВР в данном случае можно судить по увеличивающейся полуширине пиков функции от значения 0,03 до 3,67, в случае $\beta = 0,05$, и до значения 0,11, в случае $\beta = 0,1$, с увеличением амплитуды пиков по мере приближения к наиболее вероятному значению $\tau = \tau_0$. Кроме того, наблюдается уменьшение интервалов между пиками, вплоть до их слияния вблизи точки $\tau = \tau_0$.

Если обратить внимание на приведенные на рис. 2 зависимости нормированных среднеквадратических отклонений вещественных и мнимых частей КДП, рассчитанных с использованием восстановленной ФРВР, от их измеренных значений, то видно, что с увеличением параметра β теоретической ФРВР, параметр регуляризации α не оказывает существенного влияния на погрешность аппроксимации спектра КДП вплоть до значения 1,0. Наблюдается рост погрешности только в случае единичной релаксации дебаевского типа, но даже в этом случае погрешности аппроксимации спектров КДП остаются много меньше погрешностей измерения самих величин КДП.

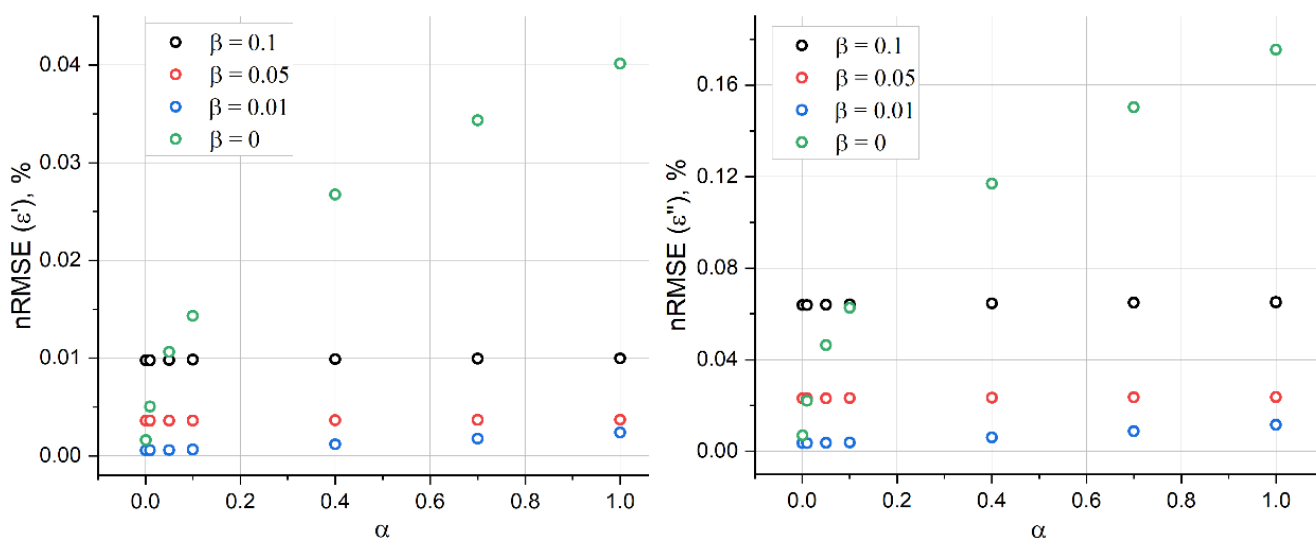


Рис. 2. Среднеквадратическое отклонение рассчитанных и измеренных значений вещественной и мнимой частей КДП почвы для модели Кола-Кола в зависимости от коэффициента регуляризации α .

С учетом того, что параметр регуляризации α не оказывает существенного влияния на точность аппроксимации спектров КДП в рассматриваемом диапазоне частот, но при этом существенно влияет на форму восстановленной ФРВР, будем выбирать значение α таким, чтобы можно было отличить наличие единичного времени релаксации от непрерывного распределения. Принимая во внимание анализ результатов восстановления ФРВР модели Кола-Кола, будем условно считать единичными релаксациями дебаевского типа с одним временем все пики с полушириной меньше, чем полуширина пика теоретической ФРВР Кола-Кола с параметром $\beta = 0.01$, значение которого составляет 0,03. Из восстановленных ФРВР из спектров КДП, построенных по модели Дебая, данному условию удовлетворяют значения параметра α , не превышающие 0,01, данное значение параметра и было выбрано для восстановления ФРВР образцов почвы различных влажностей.

4. Функция распределения времен релаксаций минеральной почвы

Описанная в предыдущем параграфе методика была применена к восстановлению ФРВР почвы. На рис. 3 приведены ФРВР образцов почвы с различными влажностями. На рис. 3 можно выделить 4 группы релаксационных процессов, которые расположены на достаточно больших интервалах по τ друг от друга, полуширины пиков $\Delta \lg \tau / \tau_0$ меньше 0,03, а, следовательно, в соответствии с принятым критерием ФРВР почвы является дискретной, а не непрерывной, с четырьмя релаксациями со значениями τ в окрестности 4000, 600, 50 и 6 пс. О дискретности истинной ФРВР исследуемой почвы можно судить по тому, что, в отличие от случая, показанного на рис. 1в,г, для ФРВР почвы характерно отсутствие признаков наличия распределения значений времен релаксаций относительно наиболее вероятного значения: роста амплитуды и полуширины пиков, наряду с уменьшением интервала между пиками по мере приближения к наиболее вероятному значению времени релаксации. На рис. 3 римскими цифрами выделена каждая группа релаксации в порядке от низкочастотной к высокочастотной области влияния.

Будем и в дальнейшем придерживаться такого обозначения найденных релаксаций. Релаксация со временем в окрестности 6 пс связана с ориентационной поляризацией диполей воды, т.к. ее время близко значению времени релаксации воды вне почвы, которая по данным [26] составляет около 9 пс. Амплитуда данной релаксации увеличивается с увеличением влажности образцов, так как увеличивается количество молекул, участвующих в данном типе поляризации. Релаксации с временами 600 и 4000 пс, по всей видимости, следует отнести к межфазным релаксациям Максвелла-Вагнера, т.к. эти значения близки к значениям межфазных релаксаций для категорий связанной воды, найденные в работах [20, 21], где интервалы которых составили 4000-6000 пс и 150-600 пс. Следует отметить, что амплитуда ФРВР релаксации со временем около 4000 пс уменьшается, а амплитуда релаксации со временем около 600 пс увеличивается с увеличением влажности образца почвы вследствие уменьшения относительного количества зарядов, участвующих в поляризационных процессах данного типа. Природа релаксации со временем 50 пс не ясна и требует дальнейшего исследования, однако найденные значения времен ориентационной релаксации для категорий почвенной воды в работах [20, 21] находились в интервале от 10 до 20 пс, поэтому можно предположить, что пик релаксации на графике найденной ФРВР, соответствующей времени 50 пс, может относиться к ориентационной поляризации. Амплитуда данной релаксации слабо меняется и имеет тенденцию к небольшому снижению с увеличением влажности образцов.

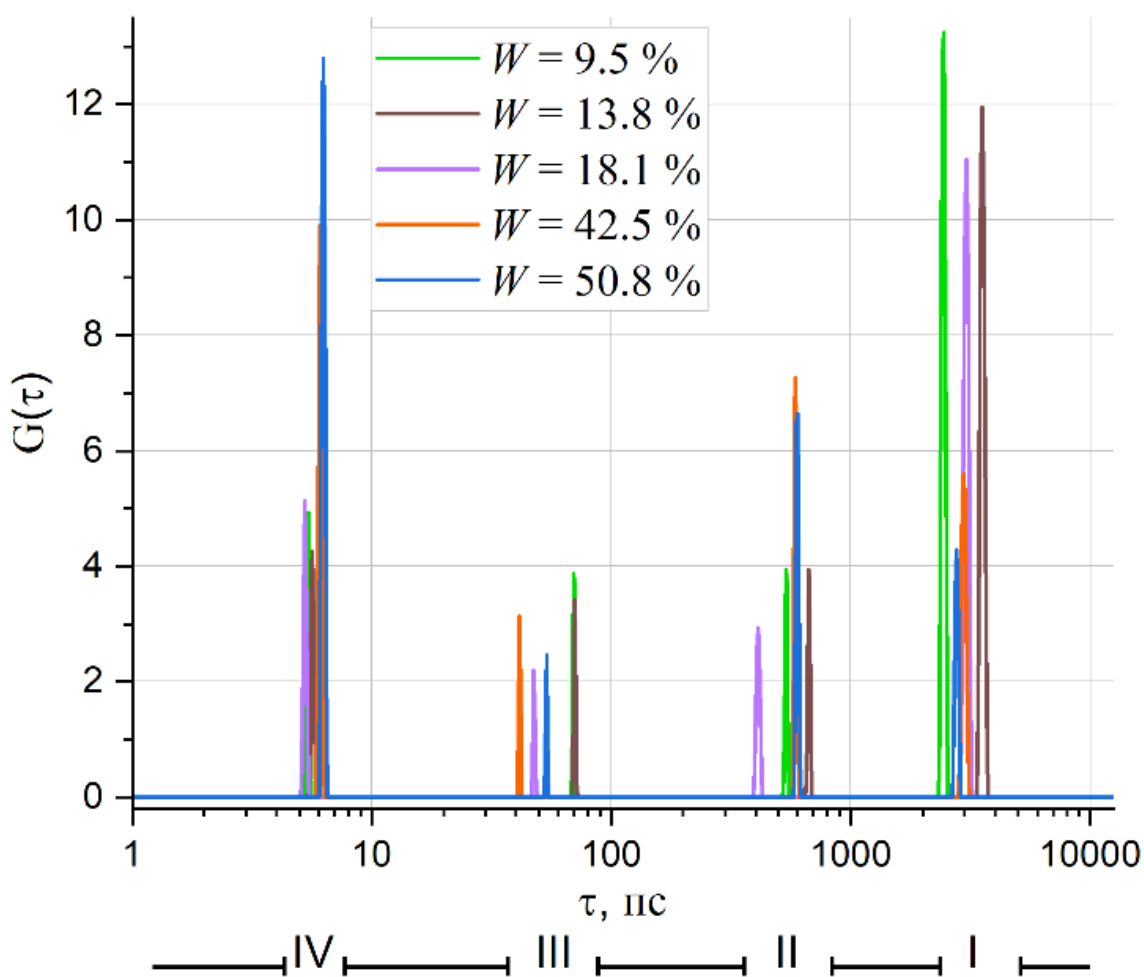


Рис. 3. ФРВР образцов почвы с различной влажностью. Римскими цифрами показаны области релаксаций по порядку от низкочастотной к высокочастотной области.

На рис. 4, в качестве примера, наряду с экспериментальным спектром КДП образца почвы с влажностью 42,5 %, показаны спектры КДП, рассчитанные с использованием найденной ФРВР отдельно для каждой релаксации. Таким образом можно получить представление о частотной области и степени влияния каждой релаксации на спектр КДП. На рис. 4 можно видеть, что области низкочастотных релаксаций с временами около 4000 и 600 пс, включая релаксационный процесс, обусловленный движением свободных ионов, пересекаются. Область релаксации, обусловленная ориентационной поляризацией диполей почвенной воды, пересекается с релаксацией, время которой близко 50 пс.

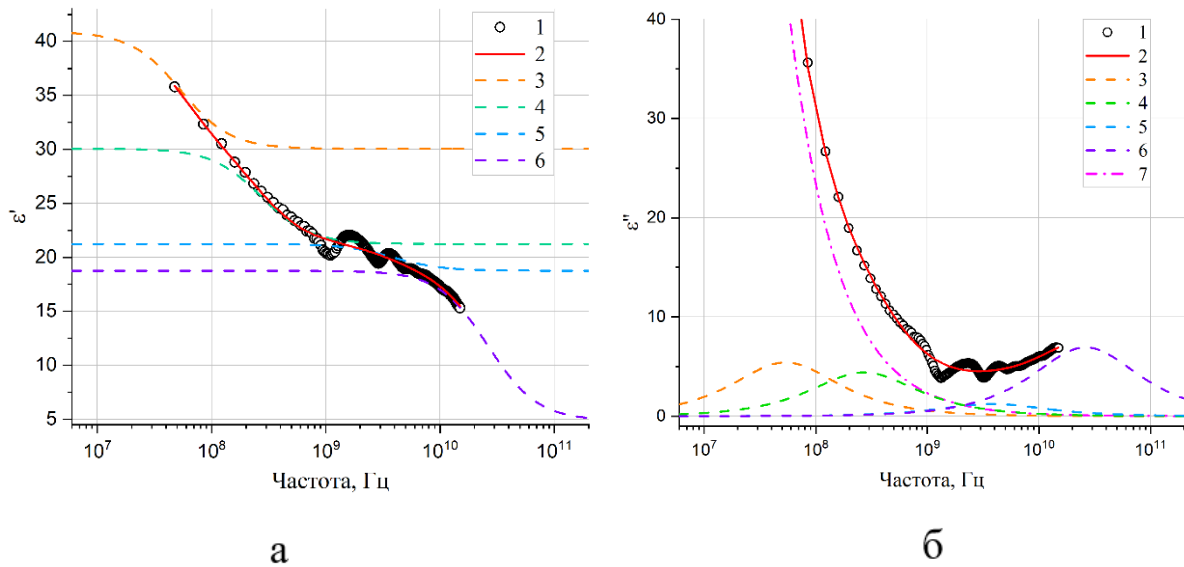


Рис. 4. Спектры вещественной (а) и мнимой (б) частей КДП образца почвы с влажностью $W = 42,5 \%$:

1 – экспериментальные данные, 2 – расчетный спектр КДП с использованием найденной ФРВР 3-6 – модельные спектры КДП отдельных релаксаций (с I по IV соответственно) в почве, 7 – составляющая мнимой части КДП, обусловленная проводимостью на постоянном токе.

Далее будут исследованы вклады различных релаксаций в спектр КДП образцов почвы с различными влажностями

5. Относительный вклад релаксаций в спектр КДП минеральной почвы

В предыдущем параграфе было обнаружено, что в рассматриваемой почве ФРВР не является непрерывной, а имеет дискретную форму с четырьмя пиками, соответствующие отдельным релаксационным процессам, каждый из которых можно описать однорелаксационной формулой Дебая. В результате, с учетом всех релаксаций, спектр КДП можно описать следующей функцией:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{C_i}{1 + (\omega\tau_i)^2}, \quad (13a)$$

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \sum_{i=1}^4 \frac{C_i(\omega\tau_i)}{1 + (\omega\tau_i)^2} + \frac{\sigma}{\varepsilon_r \omega}, \quad (13б)$$

где $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$. Весовые коэффициенты C_i определяют относительный вклад i -ой релаксации в спектр КДП почвы и рассчитываются по следующей формуле:

$$C_i = \frac{\int_0^{\tau_{ih}} g(\tau) d\tau}{\int_{\tau_{il}}^{\infty} g(\tau) d\tau} = \frac{\Delta \varepsilon_i}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}, \quad (14)$$

где τ_{il} и τ_{ih} – нижний и верхний пределы τ , определяющие границу i -го пика ФРВР. Таким образом, коэффициенты C_i численно равны площади пиков ФРВР, график которой показан на рис. 3.

На рис. 5. показаны найденные в результате решения системы уравнений (4), наряду со значениями ФРВР), величины НПДП и ВПДП почвы в рассматриваемом частотном диапазоне в зависимости от влажности. На рис. 5 видно, что величина НПДП растет с увеличением влажности в довольно широком интервале значений, примерно от 5 до 50. Значения ВПДП также растут с увеличением влажности, но в более узком интервале, примерно от 3 до 5.

На рис. 6 показана ионная проводимость почвы на постоянном токе в зависимости от влажности. На рис. 6 видно, что значение проводимости до влажности 10% близко к нулю, это объясняется тем, что при низких влажностях вся вода в почве находится в связанном состоянии, а связанная вода, как указано в [27], обладает низкой растворяющей способностью, а, следовательно, и низкими электропроводящими свойствами.

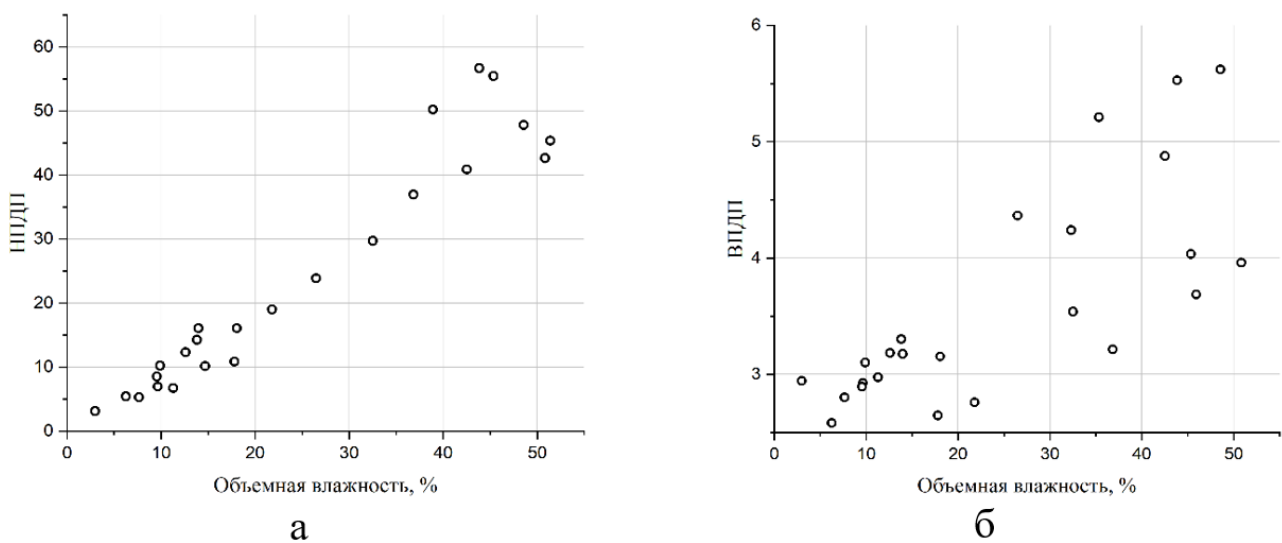


Рис. 5. НПДП (а) и ВПДП (б) почвы в зависимости от влажности.

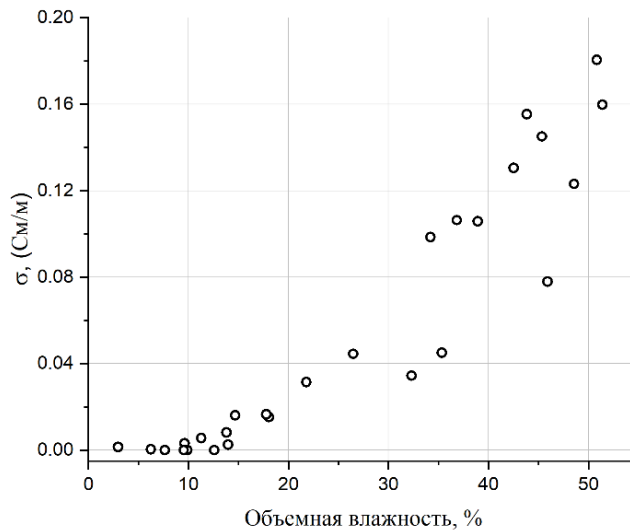


Рис. 6. Ионная проводимость почвы на постоянном токе в зависимости от влажности.

На рис. 7 показаны времена релаксаций в зависимости от влажности, найденные как значения времен амплитуд пиков ФРВР, приведенной на рис. 3. Анализ влажностных зависимостей на рис. 7 показал, что для всех релаксаций, кроме III наблюдается тенденция к росту времен с увеличением влажности. Время III релаксации снижается с увеличением влажности. Соответствующие релаксациям коэффициенты, характеризующие относительные вклады в спектр КДП, приведены в зависимости от влажности на рис. 8. Анализ данных на рисунках приводит к тем же выводам, что и анализ амплитуд пиков ФРВР на рис. 3. Наибольшее влияние на спектр КДП почвы, как видно из рис. 8, оказывают I и II релаксации. Вклад IV релаксации увеличивается с увеличением влажности образцов, наряду с этим вклад I релаксации уменьшается, что свидетельствует об уменьшении зарядов, участвующих в межфазной релаксации и увеличении зарядов, участвующих в ориентационной поляризации. До влажности $W = 40\%$ I, межфазная, релаксация доминирует, при влажности $W = 40\%$, вклады I и IV релаксаций становятся одинаковыми, а в образцах с влажностями $W > 40\%$ ориентационная релаксация преобладает над межфазной. Вклад II релаксации увеличивается, а вклад III – уменьшается с увеличением влажности.

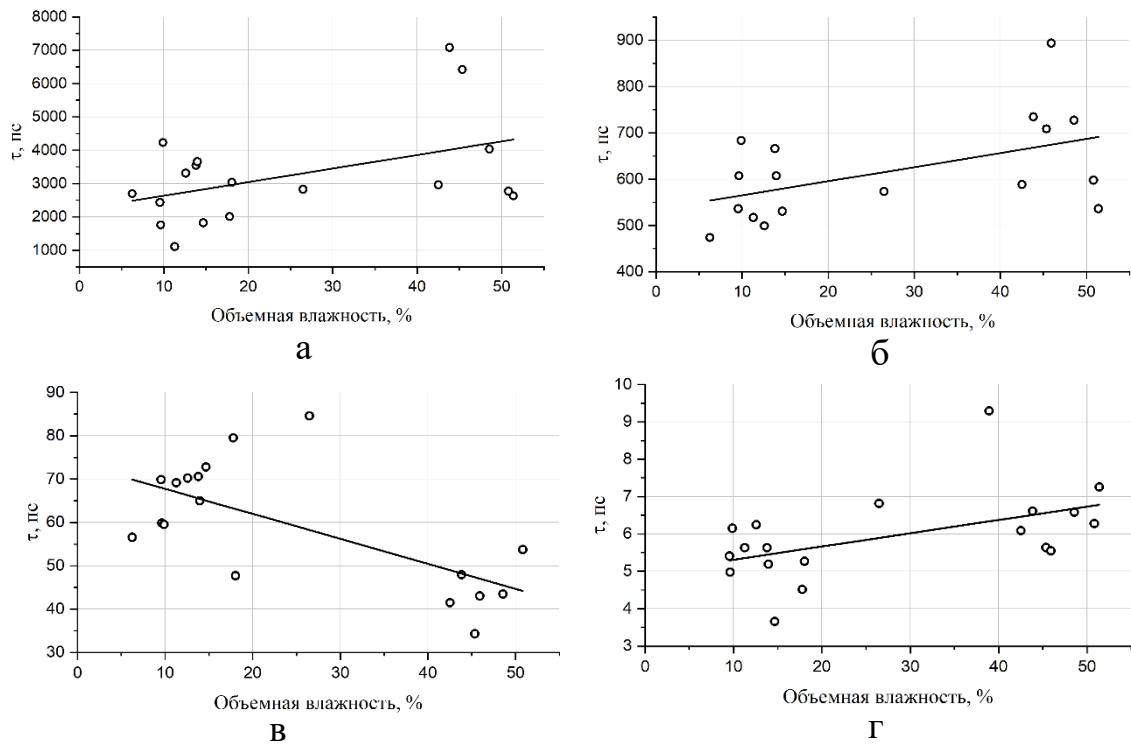


Рис. 7. Времена релаксаций в почве в зависимости от влажности для релаксаций: I (а), II (б), III (в) и IV (г). Линиями обозначены результаты линейной аппроксимации.

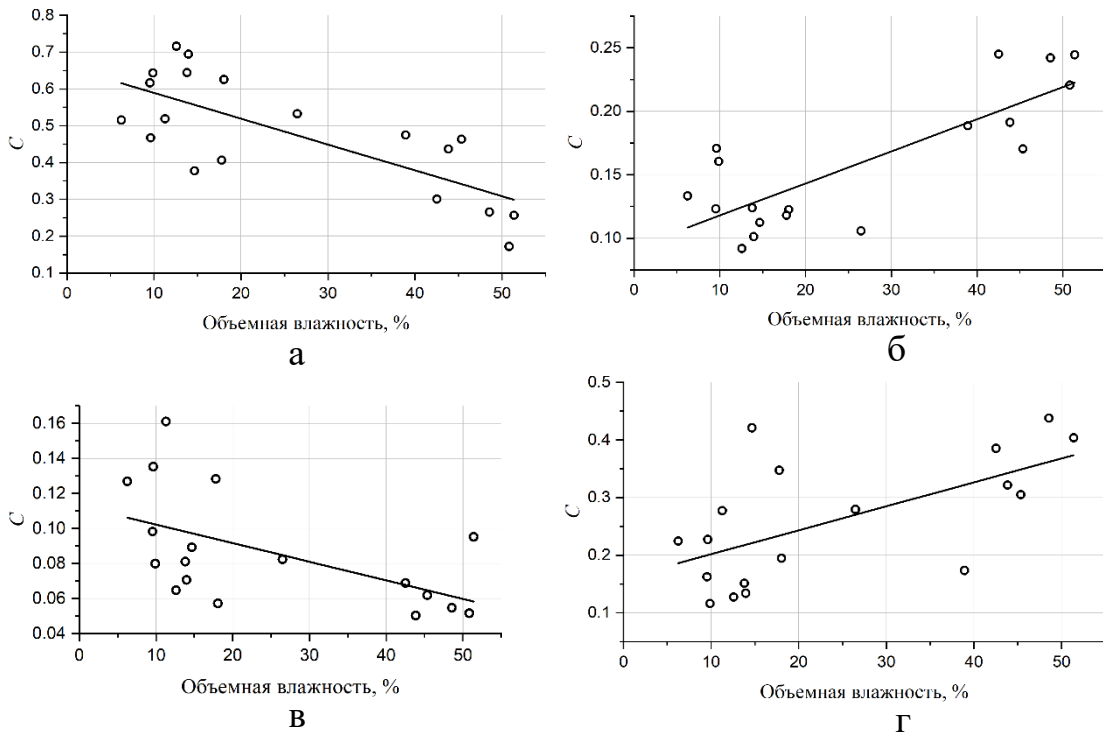


Рис. 8. Относительный вклад диэлектрических I (а), II (б), III (в) и IV (г) релаксаций в почве в зависимости от влажности. Линиями обозначены результаты линейной аппроксимации.

Заключение

В результате работы измерены спектры КДП минеральной среднеглинистой почвы Краснодарского края, Российской Федерации в диапазоне частот электромагнитного поля от 50 МГц до 15 ГГц при 25°C для образцов с влажностью от сухого состояния до наименьшей влагоемкости. Для интерпретации данных спектров КДП почвы был применен феноменологический подход определения ФРВР, при котором почва рассматривается как однородное диэлектрическое вещество, испытывающее диэлектрические релаксации, без учета структуры и состава почвы. Применение данного метода позволило в рассматриваемом частотном диапазоне определить количество диэлектрических релаксационных процессов в почве и изучить их параметры в зависимости от влажности. В результате было определено, что в исследуемой почве ФРВР является дискретной и может быть представлена в виде суммы четырех релаксаций дебаевского типа для описания спектров КДП в рассматриваемом диапазоне частот. Обнаружено, что времена идентифицированных релаксаций находятся в окрестности следующих значений: 4000, 600, 50 и 6 пс. Кроме самой ФРВР были определены влажностные зависимости низкочастотного и высокочастотного предела диэлектрической проницаемости в рассматриваемом диапазоне частот, а также ионной проводимости на постоянном токе. Анализ данных зависимостей показал рост низкочастотного и высокочастотного пределов диэлектрической проницаемости с ростом влажности. Значение ионной проводимости близко нулю до влажности 10%, что объясняется наличием в образце почвы связанной воды, обладающей низкой проводящей способностью, при больших влажностях ионная проводимость растет с увеличением влажности. Также исследовано влияние влажности почвы на относительный вклад каждой релаксации в спектр КДП. Обнаружено, что в рассматриваемом частотном диапазоне наибольшее влияние на спектр КДП оказывает межфазная релаксация Максвелла-Вагнера, времена которой в исследуемой почве имеют значения около 4000 пс, а также ориентационная релаксация диполей воды со значениями времен релаксации

около 6 пс. Показано, что вклад межфазной релаксации является доминирующим для образцов рассматриваемой почвы с влажностями до 40%, для образцов с большими влажностями преобладает влияние ориентационной релаксации диполей почвенной воды.

Результаты данной работы показали возможность использования метода восстановления ФРВР для анализа спектров КДП не только однородных диэлектриков, но и гетерогенных диэлектрических смесей, к которым относятся влажные почвы. В дальнейшем планируется применить данный метод для исследования диэлектрических релаксаций в разных типах почвы, влияния температуры на характеристики диэлектрических релаксаций почвы. Результаты работы могут быть полезны для развития метода диэлектрической спектроскопии природных сред.

Финансирование: Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания Института Физики СО РАН.

Литература

1. Balanis C.A. Advanced engineering electromagnetics. – John Wiley & Sons, 2012.
2. Eloranta J. K., Kadaba P. K. Dielectric relaxation of acetonitrile and propionitrile in benzene and carbon tetrachloride solutions // Materials Science and Engineering. – 1971. – V. 8. – No. 4. – P. 203-209.
3. Tsuge K. Mechanical and Dielectric Relaxations in Paraffin Crystals // Japanese Journal of Applied Physics. – 1964. – V. 3. – No. 10. – P. 588.
4. Hoffman J.D., Williams G., Passaglia E. Analysis of the α , β , and γ relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene: Dielectric and mechanical properties // Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia. – New York : Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1966. – V. 14. – No. 1. – P. 173-235.

5. Ye J.Z. et al. Dielectric Characteristics of Hydrated Paraffin // *Advanced Materials Research*. – 2012. – V. 535. – P. 2544-2549.
6. Kremer F., Schönhals A. (ed.). *Broadband dielectric spectroscopy*. – Springer Science & Business Media, 2002.
7. Cole K.S., Cole R.H. Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics // *The Journal of chemical physics*. – 1941. – V. 9. – No. 4. – P. 341-351.
8. Davidson D.W., Cole R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol // *The Journal of Chemical Physics*. – 1951. – V. 19. – No. 12. – P. 1484-1490.
9. Havriliak S., Negami S. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems // *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*. – New York : Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, 1966. – V. 14. – No. 1. – P. 99-117.
10. Giese K. On the numerical evaluation of the dielectric relaxation time distribution function from permittivity data // *Advances in Molecular Relaxation Processes*. – 1973. – V. 5. – No. 4. – P. 363-373.
11. Imanishi Y., Adachi K., Kotaka T. Dielectric relaxation spectra for the bulk and concentrated solutions of cis-polyisoprene // *The Journal of chemical physics*. – 1988. – V. 89. – No. 12. – P. 7593-7598.
12. Belyaev B.A., Drokin N.A., Shabanov V.F. Reconstruction of the distribution function of relaxation times for 7CB and 7OCB liquid crystals from dielectric spectra // *Physics of the Solid State*. – 2006. – V. 48. – P. 973-978.
13. Bello A., Laredo E., Grimau M. Distribution of relaxation times from dielectric spectroscopy using Monte Carlo simulated annealing: Application to α -PVDF // *Physical review B*. – 1999. – V. 60. – No. 18. – P. 12764.
14. Zasetsky A.Y., Buchner R. Quasi-linear least squares and computer code for numerical evaluation of relaxation time distribution from broadband dielectric spectra // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2010. – V. 23. – No. 2. – P. 025903.

15. Macutkevic J., Banys J., Matulis A. Determination of the distribution of the relaxation times from dielectric spectra // *Nonlinear analysis: modelling and control*. – 2004. – V. 9. – No. 1. – P. 75-88.
16. Lawson C.L., Hanson R.J. *Solving least squares problems*. – Society for Industrial and Applied Mathematics, 1995.
17. Beurthey S., Zaoui A. Structural morphology and relaxation spectra of viscoelastic heterogeneous materials // *European Journal of Mechanics-A/Solids*. – 2000. – V. 19. – No. 1. – P. 1-16.
18. Whittall K.P., MacKay A.L. Quantitative interpretation of NMR relaxation data // *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. – 1989. – V. 84. – No. 1. – P. 134-152.
19. Bobrov P.P., Kroshka E.S., Muzalevskiy K.V. The Effect of Dielectric Relaxation Processes on the Complex Dielectric Permittivity of Soils at Frequencies from 10 kHz to 8 GHz–Part II: Broadband Analysis // *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*. – 2023.
20. Миронов В.Л., Лукин Ю.И. Многорелаксационная температурная модель комплексной диэлектрической проницаемости бентонитовой глины в диапазоне частот от 15 МГц до 15 ГГц // *Радиотехника*. – 2019. – Т. 83. – No. 12. – С. 33-45.
21. Mironov V., Savin I.A. temperature-dependent multi-relaxation spectroscopic dielectric model for thawed and frozen organic soil at 0.05–15 GHz // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. – 2015. – V. 83. – P. 57-64.
22. Loewer M. et al. Ultra-broad-band electrical spectroscopy of soils and sediments– A combined permittivity and conductivity model // *Geophysical Journal International*. – 2017. – V. 210. – No. 3. – P. 1360-1373.
23. Arcone S.A., Grant S.A., Boitnott G.E. Maxwell–Wagner relaxation in two desert soils at medium and high water contents: Interpretation from modeling of time domain reflectometry data // *IEEE Journal of Selected Topics in Applied Earth Observations and Remote Sensing*. – 2015. – V. 9. – No. 1. – P. 201-211.

24. Mironov V.L. et al. Method of retrieving permittivity from S_{12} element of the waveguide scattering matrix // 2013 International Siberian Conference on Control and Communications (SIBCON). – IEEE, 2013. – P. 1-3.
25. Фрелих Г. Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. – М.: ИЛ. – 1960.
26. Grant E.H., Buchanan T.J., Cook H.F. Dielectric behavior of water at microwave frequencies // The Journal of Chemical Physics. – 1957. – V. 26. – No. 1. – P. 156-161.
27. Wu A., Sun Y., Liu X.P. Granular dynamic theory and its applications. – Metallurgical Industry Press. – 2008.

Для цитирования:

Лукин Ю.И., Каравайский А.Ю. Функция распределения времен диэлектрических релаксаций в минеральной среднеглинистой почве. // Журнал радиоэлектроники. – 2024. – №. 11. <https://doi.org/10.30898/1684-1719.2024.11.18>