



Τ.Ε.Ι. ΚΡΗΤΗΣ – ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΧΑΝΙΩΝ  
ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ & ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ



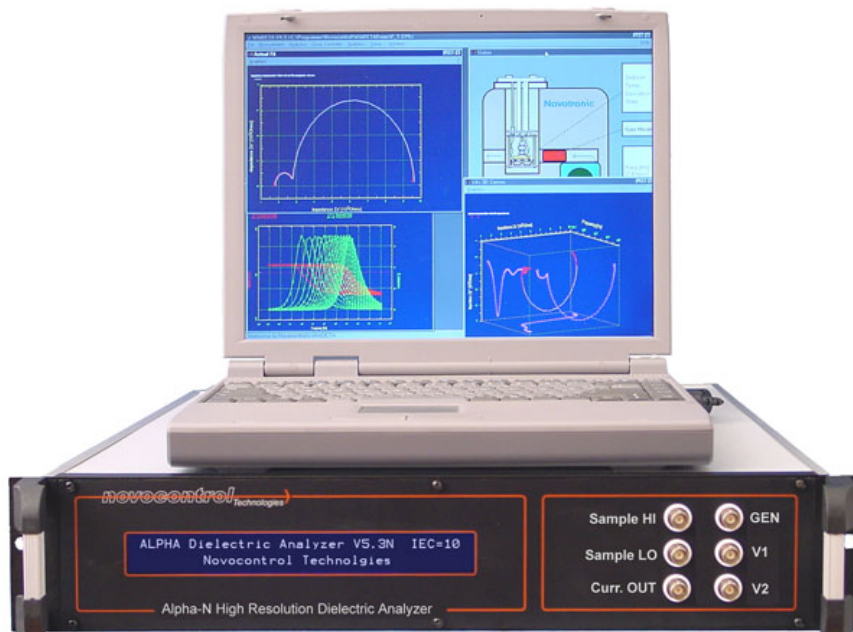
## ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

της

*Μαργαρίτη Ελπίδας*

“Ανίχνευση ρυπαντικών ουσιών σε πορώδη γεωυλικά με τη  
μέθοδο της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας”

Εισηγητής : Δρ. Σάλτας Βασίλης



ΧΑΝΙΑ 2006

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα εργασία μελετάτε η εφαρμογή της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στην ανίχνευση ρυπαντικών ουσιών σε ένα φυσικό πορώδες υλικό, εξαιτίας της διάχυσης των ρύπων. Για το σκοπό αυτό εκτελέστηκαν μετρήσεις αγωγιμότητας και διηλεκτρικής συνάρτησης στην περιοχή συχνοτήτων 10mHz - 1MHz με τη χρήση ενός φασματοσκόπιου ευρείας ζώνης και υψηλής ανάλυσης σε δείγματα αμμόλιθου, εμβαπτισμένα σε διαλύματα από διασταλλάζοντα υγρά χωματερής, διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Τα πειραματικά αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι παρόλο που ο ρόλος του νερού είναι σημαντικός στην μετρούμενη αγωγιμότητα, ποσοτικές διαφορές έως και δύο τάξεων μεγέθους παρατηρήθηκαν στα μετρούμενα δείγματα εξαιτίας των διαφορετικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων. Μετρήσεις διηλεκτρικής επιδεκτικότητας σε στεγνά δείγματα, αναδεικνύουν διαφορετικούς μηχανισμούς αποκατάστασης στη χαμηλή περιοχή συχνοτήτων, εξαιτίας των αλληλεπιδράσεων των ρυπαντικών ουσιών με δέσμια μόρια νερού και την επιφάνεια του πορώδους δείγματος. Συμπερασματικά, η χαμηλή περιοχή των συχνοτήτων που διεξήχθησαν οι παρούσες μετρήσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να ξεχωρίσουμε δείγματα από το ίδιο πορώδες γεωυλικό, με διαφορετικό ωστόσο ποσοστό μολυσματικών προσμίξεων στο εσωτερικό τους.

# **Application of dielectric spectroscopy to the detection of contamination in porous geomaterials**

## **ABSTRACT**

The present work investigates whether dielectric spectroscopy can be used to detect contamination, which may appear in a natural porous material, due to the spreading of pollution. For this purpose, dielectric and conductivity measurements in the frequency range of 10mHz to 1MHz were carried out by means of a high-resolution broadband spectrometer in sandstone samples, partially filled or saturated with solutions of leachates, at different concentrations.

Experimental results suggest that although the role of water is dominant to the measured electrical conductivity, quantitative differences of two orders of magnitude are observed due to the different concentrations of leachates, in partially filled sandstone samples. Low frequency measurements of dielectric permittivity in dried samples may reveal several relaxation mechanisms related to the interactions of contaminations with water and solid surface. The low frequency range of the dielectric and conductivity spectra may be served to distinguish between different concentrations of contaminations in solid-fluid systems.

## Περιεχόμενα

<b>Κεφαλαίο 1. Εισαγωγή</b>	σελ 1
<b>Κεφαλαίο 2. Τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας</b>	
2.1 Εισαγωγή	σελ 4
2.2 Διηλεκτρική Σταθερά	σελ 5
2.2.1 Στατική Περίπτωση	σελ 5
2.2.2 Δυναμική Περίπτωση	σελ 8
2.3 Περιγραφή μηχανισμών πόλωσης	σελ 9
2.3.1 Ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση	σελ 10
2.3.2 Πόλωση εκ προσανατολισμού	σελ 11
2.3.3 Εξάρτηση προσανατολισίσιμης πόλωσης από τη συχνότητα – Χρόνος αποκατάστασης (relaxation time)	σελ 11
2.3.4 Ενδοεπιφανειακή πόλωση η πόλωση φορτίων χώρου	σελ 13
2.3.5 Πόλωση λόγω αλμάτων φορέων φορτίου (hopping)	σελ 14
2.3.6 Ιοντική αγωγιμότητα	σελ 14
2.4 Εμπειρική περιγραφή μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης	σελ 15
2.4.1 Εξίσωση Debye	σελ 15
2.4.2 Εξίσωση Cole - Cole	σελ 16
2.4.3 Εξίσωση Cole - Davidson	σελ 17
2.4.4 Εξίσωση Havriliak – Negami	σελ 18
<b>Κεφάλαιο 3. Πειραματικό Μέρος</b>	σελ 20
3.1 Πειραματική διάταξη	σελ 20
3.1.1 Χρησιμοποιούμενη συσκευή	σελ 20
3.1.2 Αρχή λειτουργίας του αναλυτή Alpha – N	σελ 21
3.1.3 Μετρούμενες ποσότητες	σελ 22
3.2 Διαδικασία λήψης μετρήσεων	σελ 25
3.2.1 Το λογισμικό Windeta	σελ 25
3.2.2 Διαδικασία βαθμονόμησης του Alpha – N	σελ 25
3.2.3 Καθορισμός προδιαγραφών μετρούμενου δείγματος και παραμέτρων μέτρησης	σελ 26

3.2.4 Διαχείριση και απεικόνιση μετρήσεων – δεδομένων	σελ 29
3.3 Δείγματα	σελ 33
3.3.1 Δείγματα αμμόλιθου	σελ 33
3.3.2 Διασταλαζοντα υγρά	σελ 33
3.3.3 Πειραματική διαδικασία	σελ 35

#### **Κεφαλαίο 4. Πειραματικά αποτελέσματα – Συζήτηση**

4.1 Εισαγωγή	σελ 37
4.2 Μετρήσεις μετά από 24 ώρες ξήρανση στον αέρα	σελ 40
4.3 Μετρήσεις μετά από 48 ώρες ξήρανσης στον αέρα	σελ 41
4.4 Μετρήσεις μετά από ξήρανση στους 40 °C	σελ 43
4.5 Μετρήσεις μετά από παρατεταμένη θέρμανση στους 45 °C	σελ 47

#### **Ευχαριστίες**

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων υπάρχει ένα αξιοσημείωτο ενδιαφέρον στην ανάπτυξη επαρκών μεθόδων για την ανίχνευση καθώς και την παρακολούθηση της μόλυνσης του εδάφους. Για παράδειγμα αραιά ή πυκνά άνυδρης φάσης υγρά (light or dense non-aqueous phase liquids, LNAPL, DNAPL) συνιστούν προβλήματα μόλυνσης σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή σε χωματερές, αφού είναι δύσκολο να εντοπιστούν και να απομακρυνθούν. Παραδοσιακές μέθοδοι χαρακτηρισμού υπόγειων υδάτων και εδαφών αφορούν σε δειγματοληψίες και εργαστηριακές αναλύσεις οι οποίες είναι δαπανηρές και χρονοβόρες διαδικασίες. Άλλωστε ο κίνδυνος μόλυνσης των δειγμάτων και τη διάρκεια της λήψης και ανάλυσης τους είναι μεγάλος. Επιπλέον αν η δειγματοληψία πρέπει να είναι συνεχής με το χρόνο, με σκοπό την παρατήρηση της εξάπλωσης της μόλυνσης, μια φτηνή μέθοδος πρέπει να χρησιμοποιηθεί που θα καθιστά δυνατό έναν προκαταρκτικό έλεγχο των χημικών αλλαγών στα μετρούμενα δείγματα που σχετίζονται με τη μόλυνση.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έχει προταθεί από αρκετούς ερευνητές σαν ένα υποσχόμενο εργαλείο και πειράματα εκτελούνται για να διαπιστωθεί η επάρκεια αυτής της τεχνικής στην ανίχνευση της μόλυνσης που παρουσιάζεται στο υπέδαφος λόγω διάχυσης ρύπων, καθώς και την ευαισθησία της σε διαφορετικές συγκεντρώσεις και είδη οργανικών η ανόργανων αποβλήτων. Συγκεκριμένα, μετρήσεις διηλεκτρικής σταθεράς και αγωγιμότητας καολινήτη και μπεντονίτη σε ιοντικά διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, έδειξαν άμεση εξάρτηση από τη συγκέντρωση αλλά και το είδος του διαλύματος καθώς επίσης και το ποσοστό του νερού σε αυτά [Kaya and Fang 1997, Kaya

2001]. Πιο πρόσφατες έρευνες όπου η διηλεκτρική φασματοσκοπία συνδυάζεται με τη χρήση νευρωνικών δικτύων, έδειξαν ότι μετρήσεις διηλεκτρικών απωλειών στην περιοχή των MHz, μπορούν να αποβούν χρήσιμες στην ανίχνευση και την ταυτοποίηση βαρέων μετάλλων σε μολυσμένα εδάφη [Rowe et al. 2001, Shang et al. 2004]. Γενικά, η διηλεκτρική απόκριση ενός μίγματος εδάφους – ρευστού, επηρεάζεται από παράγοντες όπως το ποσοστό νερού, τη μεταλλολογική σύσταση του εδάφους και τη χημική σύσταση του ρευστού καθώς και τη θερμοκρασία. Αλλαγή για παράδειγμα στο ποσοστό νερού, μπορεί να επιφέρει δραματικές αλλαγές στη διηλεκτρική απόκριση ενός υλικού αφού το νερό υπό μορφή δέσμιων και ελεύθερων μορίων μέσα στο υλικό αλληλεπιδρά με διαφορετικό τρόπο στην ενδοεπιφάνειά του με το δείγμα.

Η παρούσα εργασία σκοπεύει να μελετήσει κατά πόσο η διηλεκτρική φασματοσκοπία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανίχνευση μόλυνσης, η οποία μπορεί να εμφανιστεί σε φυσικά πορώδη υλικά., λόγω της διάχυσης διάφορων ρύπων. Για αυτό το σκοπό, αμμόλιθος από την περιοχή του Ηρακλείου Κρήτης, επιλέχθηκε σαν αντιπροσωπευτικό υλικό άλατος πυριτίου που παρουσιάζει υψηλό πορώδες. Τα προϊόντα διήθησης από υγειονομική ταφή σκουπιδιών (διασταλλάζοντα υγρά) χρησιμοποιήθηκαν για να μολύνουν τα δείγματα αμμόλιθου. Λόγω της υψηλής παρουσίας πόρων των δειγμάτων, τα απόβλητα μπορεί να εγκατασταθούν στους πόρους του υλικού με πιθανό αποτέλεσμα την απόκλιση της διηλεκτρικής διασποράς σε σύγκριση με τα μη μολυσμένα δείγματα.

Διηλεκτρικές ιδιότητες πορώδων υλικών όπως οι αμμόλιθοι έχουν ερευνηθεί ευρέως κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και διάφορα μοντέλα έχουν προταθεί από διάφορους ερευνητές [Jonscher 1999, Garrouch and Sharma 1994, Knight and Nur 1987, Louven et al. 2002 Papathanassiou and Grammatikakis 2000]. Η AC αγωγιμότητα είναι εξαιρετικά ευαίσθητη σε φυσικές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία και η πίεση, η χημική σύσταση των στερεών και υγρών φάσεων, και μικροδομικών παραγόντων όπως η παρουσία πόρων [Yoon and Park 2001, Kyritsis et al. 2000, Triantis et al. 2004]. Είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι αν και τα πετρώματα χαρακτηρίζονται από την υψηλή ή χαμηλή παρουσία πόρων, οι υπάρχοντες μηχανισμοί του ρεύματος αγωγιμότητας βασίζονται αποκλειστικά στη περιεκτικότητα νερού του αντιπροσωπευτικού δείγματος. Η εξάρτηση της διηλεκτρικής σταθεράς από την

ποσότητα του νερού είναι αρκετά πολύπλοκη εκδηλώνοντας διαφορετικούς μηχανισμούς αποκατάστασης που σε συχνότητες  $< 10$  MHz, οφείλονται στην προσανατολισμένη πολωσιμότητα του δέσμιου νερού, την πόλωση λόγω ύπαρξης επιφανειακών φορτίων στις διεπιφάνειες νερού-υλικού, την πόλωση του ηλεκτρικού διπλού στρώματος (electrical double layer, EDL) την πόλωση λόγω μορφοκλασματικών επιφανειών, κ.ά. [Chelidge et al. 1999a,b] Από τα παραπάνω, μπορεί κανείς εύκολα να αναλογιστεί την πολυπλοκότητα ενός συστήματος πετρώματος-ρευστού που μπορεί να περιέχει επιπλέον λόγω της μόλυνσης που υφίσταται, βαρέα μέταλλα ή και άλλες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις.

Στο 2<sup>ο</sup> κεφάλαιο γίνεται περιγραφή της μεθόδου της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας αναφέροντας τους διαφορετικούς μηχανισμούς πόλωσης των υλικών καθώς και τους τρόπους αναπαράστασης των διηλεκτρικών φασμάτων. Στο 3<sup>ο</sup> κεφάλαιο δίνεται μια εκτενής περιγραφή της πειραματικής συσκευής που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία καθώς και της προετοιμασίας των δειγμάτων που μετρήθηκαν, ενώ στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο παρουσιάζονται και αναλύονται τα πειραματικά αποτελέσματα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. Η τεχνική της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

### 2.1 Εισαγωγή

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες συσχετίζονται με την ικανότητα ενός υλικού να πολωθεί υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η πολωσιμότητα των υπό μελέτη υλικών εξαρτάται από τις δομικές και μοριακές τους ιδιότητες και επομένως οι διηλεκτρικές μετρήσεις μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το χαρακτηρισμό και τη δυναμική των συστημάτων. Η τεχνική που χρησιμοποιείτε για αυτό το σκοπό είναι γνωστή ως διηλεκτρική φασματοσκοπία (Dielectric Spectroscopy, DS).

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία είναι ένα ευπροσάρμοστο και ισχυρό πειραματικό εργαλείο, που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μη καταστρεπτικός έμμεσος τρόπος για να εντοπιστούν σημαντικές διηλεκτρικές διαδικασίες που οδηγούν όχι μόνο στον διηλεκτρικό χαρακτηρισμό των υλικών (διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα, ηλεκτρική επιδεκτικότητα) αλλά και στην κατανόηση βασικών – θεμελιακών φυσικών συμπεριφορών κάτω από ειδικές πειραματικές συνθήκες.

Η δυνατότητα ελέγχου και μεταβολής των συνθηκών μέτρησης (θερμοκρασία, πίεση, υγρασία) και η λήψη μετρήσεων σε πολύ μεγάλο εύρος συχνοτήτων ( $10^{-4}$  έως  $10^{12}$  Hz) καθιστά εφικτή τη μελέτη διαφορετικών διεργασιών / μηχανισμών πόλωσης. Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει έναντι άλλων φυσικοχημικών τεχνικών μελέτης (σχετικά εύκολη προετοιμασία δείγματος, ποικιλία μεγέθους-σχήματος δειγμάτων, ελεγχόμενες εξωτερικές συνθήκες μέτρησης, μεγάλο εύρος μέτρησης συχνοτήτων), την καθιστούν αναντικατάστατο εργαλείο μελέτης σε ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών όπως η επιστήμη υλικών, η βιοτεχνολογία, η φαρμακευτική, η τεχνολογία τροφίμων, κλπ.

## 2.2 Διηλεκτρική σταθερά

### 2.2.1 Στατική περίπτωση

Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό, προκαλεί αφενός την αμετάκλητη μετακίνηση ελεύθερων φορτίων και αφετέρου την αντιστρέψιμη μετατόπιση των δέσμιων φορτίων εντός του υλικού. Η πρώτη διαδικασία σχετίζεται με την αγωγιμότητα του υλικού, ενώ η δεύτερη με τη διηλεκτρική του σταθερά. Η διηλεκτρική σταθερά ενός υλικού είναι μια μακροσκοπική φυσική ποσότητα που περιγράφει πως ένα ηλεκτρικό πεδίο επηρεάζει και επηρεάζεται από ένα υλικό. Ένα ιδανικό διηλεκτρικό υλικό είναι εξ ορισμού ένα υλικό που δεν έχει ελεύθερα φορτία. Στα διηλεκτρικά υλικά όλα τα ηλεκτρόνια είναι δέσμια, σε αντίθεση με τους αγωγούς όπου τα στοιχειώδη ηλεκτρικά φορτία είναι ελεύθερα να κινηθούν υπό την επίδραση ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μόνη δυνατή κίνηση των στοιχειωδών ηλεκτρικών φορτίων ενός διηλεκτρικού παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι μια απειροελάχιστη μετατόπιση θετικών και αρνητικών φορτίων σε αντίθετες διευθύνσεις. Με τον τρόπο αυτό δημιουργείται ένα ηλεκτρικό δίπολο, δηλαδή, ένα ζεύγος σημειακών στατικών φορτίων  $Q$  και  $-Q$ , με ηλεκτρική διπολική ροπή  $\vec{p}$  που εξ ορισμού ισούται με:

$$\vec{p} \equiv Q \cdot \vec{\ell} \quad (2.1)$$

όπου  $\vec{\ell}$  είναι ένα διάνυσμα μήκους ίσο με την απόσταση μεταξύ των φορτίων και διεύθυνσης από το αρνητικό προς το θετικό φορτίο. Η διπολική ροπή  $\Delta\vec{p}$  που θα αντιστοιχεί σε ένα στοιχείο όγκου  $\Delta V$  του υλικού, θα ισούται με το άθροισμα των ηλεκτρικών διπολικών ροπών των μορίων που περιέχονται στο όγκο αυτό. Η διπολική ροπή ανά μονάδα όγκου του υλικού

$$\vec{P} = \frac{\Delta\vec{p}}{\Delta V} \quad (2.2)$$

ονομάζεται ηλεκτρική πόλωση  $\vec{P}$  και για γραμμικά και ιστροπικά υλικά, συνδέεται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, μέσω της σχέσης:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \chi_e \cdot \vec{E} \quad (2.3)$$

όπου  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $8.8542 \times 10^{-12}$  F/m) και  $\chi_e$  σταθερά που εξαρτάται από τη φύση του διηλεκτρικού και ονομάζεται ηλεκτρική επιδεκτικότητα.

Ένα διηλεκτρικό στο οποίο τα στοιχειώδη φορτία είναι μετατοπισμένα, λέμε ότι έχει μη-μηδενική πόλωση και τα μόρια του έχουν μη μηδενικές διπολικές ροπές. Τα μόρια του πολωμένου διηλεκτρικού μπορούν να θεωρηθούν ως στοιχειώδη ηλεκτρικά δίπολα. Τα δίπολα αυτά παράγουν ένα συνολικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο προστίθεται στο εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο και είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Αποτέλεσμα της εφαρμογής του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου είναι η ροή ενός ηλεκτρικού ρεύματος στο υλικό εξαιτίας της συνεισφοράς της αγωγιμότητας και του ρεύματος μετατόπισης. Το ρεύμα μετατόπισης μπορεί να θεωρηθεί ως η ελαστική απόκριση του υλικού στο εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Καθώς το μέγεθος του ηλεκτρικού πεδίου αυξάνει, το ρεύμα μετατόπισης αποθηκεύεται στο υλικό και απελευθερώνεται όταν το ηλεκτρικό πεδίο ελαττωθεί. Το άνυσμα της ηλεκτρικής μετατόπισης  $\vec{D}$  που εκφράζει πως το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E}$  θα επαναπροσανατολίσει τα ηλεκτρικά δίπολα στο υλικό και θα προκαλέσει μετακίνηση φορτίων, συνδέεται εξ ορισμού με την πόλωση μέσω της σχέσης:

$$\vec{D} \equiv \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad (2.4)$$

περιλαμβάνοντας τη συνεισφορά από το κενό και τη συνεισφορά από το υλικό.

Για τα γραμμικά και ιστροπικά υλικά όπου ισχύει η σχέση 2.3, προκύπτει τελικά ότι:

$$\vec{D} \equiv \epsilon_0 \cdot (1 + \chi_\epsilon) \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot \vec{E} = \epsilon \cdot \vec{E} \quad (2.5)$$

*Πίνακας 2.1. Σχετική διηλεκτρική σταθερά διάφορων υλικών.*

Υλικό	σχετική διηλεκτρική σταθερά, $\epsilon_r$
κενό	1 (εξ ορισμού)
αέρας	1.0005
τεφλόν	2
χαρτί	3
λάστιχο	7
μεθυλική αλκοόλη	30
νερό	80
τιτανικό βάριο	1200

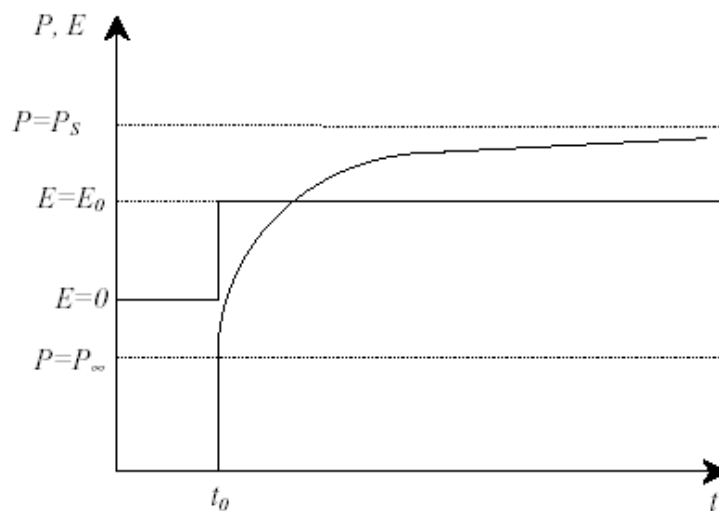
όπου η σταθερά  $\epsilon_r \equiv 1 + \chi_e$  ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά του διηλεκτρικού.

Τιμές της σχετικής διηλεκτρικής σταθεράς διάφορων υλικών δίνονται στον πίνακα 2.1.

Η ολική πυκνότητα ρεύματος εξαιτίας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου, θα εμπεριέχει τη συνεισφορά της αγωγιμότητας και της πόλωσης του υλικού και θα δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$J = \sigma \cdot E + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2.6)$$

Η πόλωση των υλικών μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς φυσικούς μηχανισμούς προσδίδοντας και διαφορετική ονομασία σε αυτή. Έτσι μιλάμε για ηλεκτρονιακή πόλωση, ιοντική, διπολική (ή προσανατολίσιμη), διεπιφανειακή πόλωση και πόλωση λόγω “αλμάτων” φορέων φορτίου (hopping). Από τους παραπάνω μηχανισμούς, οι τρεις πρώτοι είναι πολύ γρήγοροι μηχανισμοί ( $10^{-13}$  s), ενώ η διεπιφανειακή πόλωση και η μεταπήδηση φορτίων διαρκούν μεταξύ  $10^{-3}$ s και  $10^4$ s, ανάλογα πάντα με το είδος του υλικού. Όταν επομένως εφαρμόζεται ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο σε ένα υλικό, η ολική πόλωση θα μεταβάλλεται με τρόπο που απεικονίζεται στο σχήμα 2.1.



Σχήμα 2.1. Χρονική εξάρτηση της πόλωσης κατά την εφαρμογή ενός σταθερού ηλεκτρικού πεδίου τη χρονική στιγμή  $t=t_0$ . Το  $P_\infty$  αναπαριστά την πόλωση που προκαλείται εξαιτίας των γρήγορων μηχανισμών και το  $P_S$  την ολική πόλωση του υλικού, ύστερα από τη διέλευση άπειρου χρόνου.

### 2.2.2 Δυναμική περίπτωση

Η εξίσωση 2.5 ισχύει στην ειδική περίπτωση ενός χρονικά ανεξάρτητου ηλεκτρικού πεδίου. Σημαντικότερη και με περισσότερες εφαρμογές είναι βέβαια η απόκριση ενός υλικού στο οποίο εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο που μεταβάλλεται αρμονικά με το χρόνο,

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.7)$$

όπου  $\vec{E}_0$  το πλάτος του πεδίου και  $\omega=2\pi f$  η γωνιακή του συχνότητα.

Τα περισσότερα υλικά παρουσιάζουν πάνω από μια ορισμένη συχνότητα (συνήθως μεταξύ 1 MHz και 1GHz) μία διαφορά φάσης  $\delta(\omega)$ , μεταξύ του ηλεκτρικού πεδίου και της ηλεκτρικής μετατόπισης. Θα ισχύει δηλαδή:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta(\omega)) \quad (2.8)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) \cos(\omega t) + \vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) \sin(\omega t) \quad (2.9)$$

Εισάγοντας

$$\vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.10)$$

$$\vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.11)$$

η ηλεκτρική μετατόπιση μπορεί να εκφραστεί ως

$$\vec{D}(t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

με μετατόπιση φάσης, που θα δίνεται από τη σχέση:

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (2.13)$$

Έτσι, η σχέση μεταξύ  $\vec{D}(t)$  και  $\vec{E}(t)$  δεν χαρακτηρίζεται από το πλάτος  $\vec{D}_0$  και τη διαφορά φάσης  $\delta(\omega)$ , αλλά από το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής συνάρτησης:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.14)$$

Η μαθηματική ανάλυση απλουστεύεται αρκετά αν χρησιμοποιήσουμε μιγαδικά διανύσματα για το ηλεκτρικό πεδίο και την ηλεκτρική μετατόπιση:

$$\hat{\vec{E}}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + i\vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.15)$$

και

$$\hat{D}(t) = \bar{D}_0 \cos(\omega t - \delta) + i\bar{D}_0 \sin(\omega t - \delta) = \bar{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.16)$$

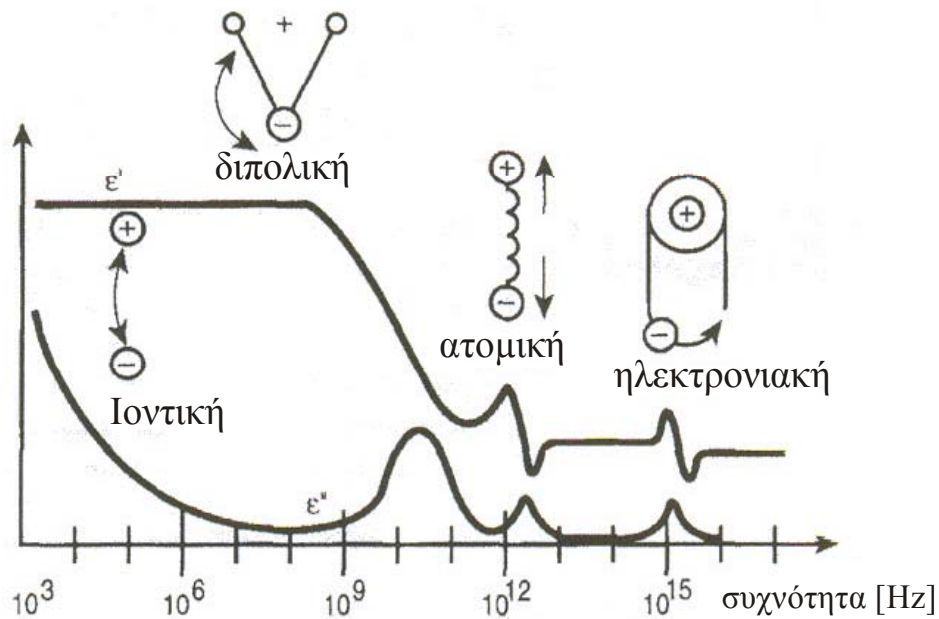
Έτσι, για την μη-στατική περίπτωση, η εξίσωση 2.5 παίρνει τη μορφή:

$$\hat{D}(t) = \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \hat{E}(t) \quad (2.17)$$

Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $\varepsilon'(\omega)$ ) είναι ένα μέτρο του κατά πόσο πολύ ενέργεια από ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο αποθηκεύεται σε ένα υλικό και είναι  $> 1$  για τα περισσότερα στερεά και υγρά. Το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ( $\varepsilon''(\omega)$ , loss factor) είναι ένα μέτρο για το κατά πόση ενέργεια χάνεται σε ένα υλικό κατά την εφαρμογή ενός εξωτερικού πεδίου λόγω ωμικών απωλειών και είναι συνήθως πολύ μικρότερο από το  $\varepsilon'(\omega)$ . Ο παράγοντας αυτός συμπεριλαμβάνει τις επιδράσεις και της διηλεκτρικής απώλειας και της αγωγιμότητας. Μία επιπλέον χρήσιμη ποσότητα είναι η  $\tan\delta$  (σχέση 2.13) που αποκαλείται παράγοντας απωλειών (dissipation factor) και είναι ανάλογη του λόγου της ενέργειας που χάνεται προς αυτή που αποθηκεύεται σε κάθε κύκλο εφαρμογής του ηλεκτρικού πεδίου. Εναλλακτικά χρησιμοποιείται και η αντίστροφη ποσότητα του  $\tan\delta$  που ονομάζεται παράγοντας ποιότητας Q.

### 2.3 Περιγραφή μηχανισμών πόλωσης

Ένα υλικό μπορεί να έχει διάφορους διηλεκτρικούς μηχανισμούς ή φαινόμενα πόλωσης που συμβάλουν στην ολική τιμή της διηλεκτρικής του σταθεράς. Οι διάφοροι φορείς φορτίου σε ένα διηλεκτρικό υλικό μετακινούνται παρουσία ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου συνεισφέροντας με διαφορετικό τρόπο στην ολική πόλωση του υλικού. Κάθε φαινόμενο διηλεκτρικού μηχανισμού έχει μια χαρακτηριστική συχνότητα συντονισμού (resonance frequency) ή μία συχνότητα αποκατάστασης (relaxation frequency). Σε χαμηλές συχνότητες το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται αρκετά αργά ώστε να επιτρέψει στα δίπολα να προσεγγίσουν την κατάσταση ισορροπίας, πριν αυτό αλλάξει αισθητά. Σε συχνότητες όπου τα δίπολα δεν μπορούν να ακολουθήσουν το ηλεκτρικό πεδίο εξαιτίας των εσωτερικών τριβών στο υλικό μέσο, η απορρόφηση της ενέργειας του πεδίου οδηγεί στην απώλεια της λόγω τριβών (θερμική ενέργεια). Όσο η συχνότητα



Σχήμα 2.2. Απόκριση στο πεδίο συχνοτήτων των διαφόρων μηχανισμών αποκατάστασης.

αυξάνεται, οι πιο αργοί μηχανισμοί εγκαταλείπουν, αφήνοντας τους γρηγορότερους να συνεισφέρουν στην αποθήκευση της ενέργειας ( $\epsilon'(\omega)$ ). Ο παράγοντας απώλειας ( $\epsilon''(\omega)$ ) θα μεγιστοποιηθεί αντίστοιχα σε κάθε κρίσιμη συχνότητα. Ο μηχανισμός του προσανατολισμού των δίπολων ονομάζεται διηλεκτρική αποκατάσταση και για τα ιδανικά δίπολα περιγράφεται από το μοντέλο Debye. Φαινόμενα συντονισμού προκύπτουν από την περιστροφή ή την ταλάντωση ατόμων, ιόντων ή ηλεκτρονίων και παρατηρούνται σε συχνότητες κοντά στη χαρακτηριστική συχνότητα απορρόφησης.

Φαινόμενα συντονισμού συνήθως συσχετίζονται με την ηλεκτρονιακή ή την ατομική πόλωση, ενώ ένα φαινόμενο αποκατάστασης συσχετίζεται με την προσανατολίσιμη πόλωση. Στο σχήμα 2.2 απεικονίζονται σχηματικά οι συνεισφορές στην διηλεκτρική σταθερά (πραγματικό και φανταστικό μέρος) των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης, ως συνάρτηση της συχνότητας.

### 2.3.1 Ηλεκτρονιακή και ατομική πόλωση

Η **ηλεκτρονιακή** πόλωση παρατηρείται σε ουδέτερα άτομα όταν η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου προκαλέσει τη μετατόπιση του πυρήνα σε σχέση με το

ηλεκτρονικό νέφος που τον περιβάλλει. Η **ιοντική** πόλωση συμβαίνει όταν γειτονικά αρνητικά και θετικά ιόντα σε ένα ιοντικό στερεό, υπό την εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου μετατοπίζονται με αποτέλεσμα να μεταβάλλονται οι ενδοατομικές αποστάσεις στο στερεό. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα των δύο αυτών μηχανισμών πόλωσης είναι ότι δεν εξαρτώνται από μεταβολές της θερμοκρασίας, αφού οι δυνάμεις που αντιτίθενται στις μετατοπίσεις των φορτίων δεν έχουν ισχυρή θερμοκρασιακή εξάρτηση. Για πολλά στερεά υλικά αυτοί είναι οι κυρίαρχοι μηχανισμοί πόλωσης σε συχνότητες μικροκυμάτων, αν και η ακριβής συχνότητα αποκατάστασης παρουσιάζεται σε πολύ ψηλότερες συχνότητες.

### **2.3.2 Πόλωση εκ προσανατολισμού**

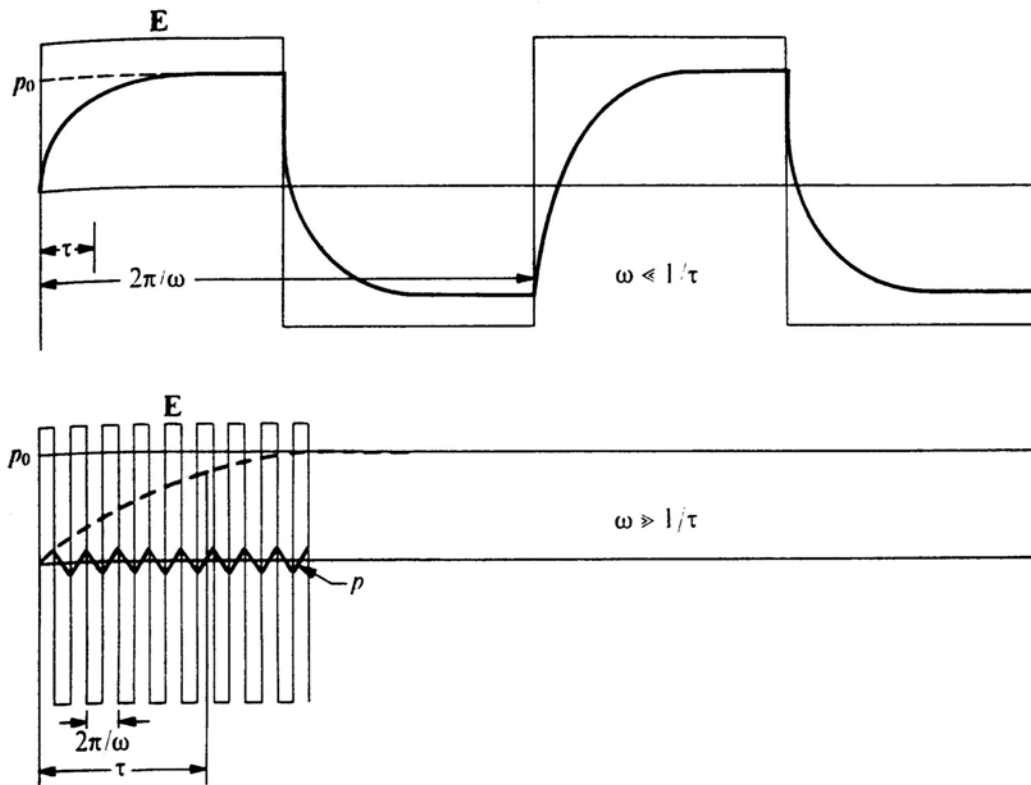
Υπάρχουν υλικά στα οποία τα μόρια εμφανίζουν μόνιμη ηλεκτρική διπολική ροπή, αλλά ο τυχαίος προσανατολισμός τους απουσία ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα το υλικό να μην εμφανίζει συνολικά πόλωση (μη-πολικό υλικό). Η εφαρμογή ενός εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου τείνει να προσανατολίσει τα διπολικά μόρια κατά τη διεύθυνση εφαρμογής του. Η θερμική ενέργεια ωστόσο των διπόλων εμποδίζει τον προσανατολισμό τους γι αυτό και η προκύπτουσα πόλωση (προσανατολίσιμη) έχει άμεση εξάρτηση από τη θερμοκρασία. Το νερό είναι ένα παράδειγμα υλικού που παρουσιάζει ισχυρή προσανατολίσιμη πόλωση.

### **2.3.3 Εξάρτηση προσανατολίσιμης πόλωσης από τη συχνότητα – Χρόνος αποκατάστασης (relaxation time)**

Ο προσανατολισμός των μόνιμων διπόλων υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου απαιτεί χρόνο για να φτάσει το σύστημα στην ισορροπία πολώσεως. Ως χρόνος αποκατάστασης (relaxation time) ορίζεται ο χρόνος που χρειάζεται το σύστημα για να αποκτήσει το  $1/e$  της τιμής της πόλωσης που έχει σε κατάσταση ισορροπίας και είναι ένα μέτρο της κινητικότητας των μορίων στο υλικό (σχήμα 2.3).

Σε υλικά που βρίσκονται στην υγρή ή τη στερεά κατάσταση, τα μόρια τους έχουν περιορισμένη ελευθερία να κινηθούν όταν εφαρμόζεται ηλεκτρικό πεδίο. Διαρκείς συγκρούσεις προκαλούν εσωτερικές τριβές έτσι ώστε τα μόρια να στρέφονται αργά και

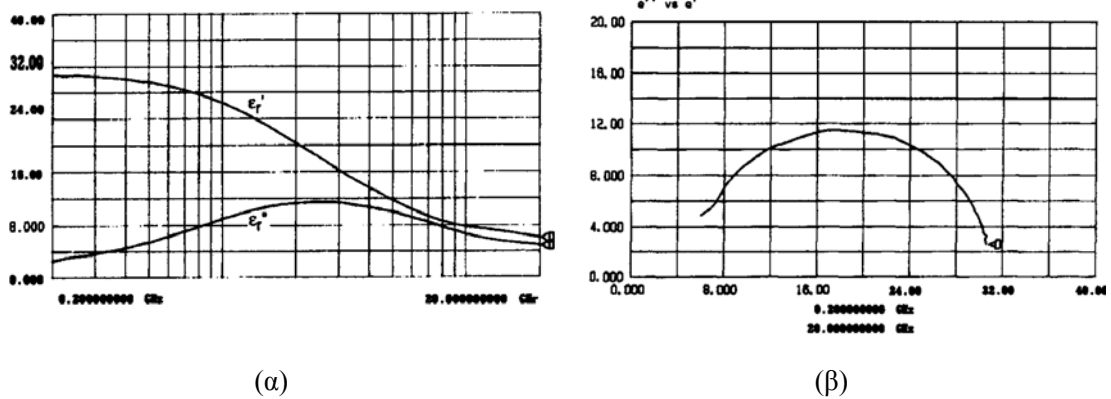




Σχήμα 2.3. Εξάρτηση της πόλωσης ενός υλικού από τη συχνότητα  $\omega$  του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

να προσεγγίζουν εκθετικά με το χρόνο την τελική κατάσταση της πόλωσης εκ προσανατολισμού. Όταν το πεδίο παύει να εφαρμόζεται, η διαδικασία αντιστρέφεται και η τυχαία κατανομή επανακτάται με τον ίδιο χρόνο αποκατάστασης.

Η συχνότητα αποκατάστασης είναι αντιστρόφως ανάλογη με το χρόνο αποκατάστασης, σύμφωνα με τη σχέση  $f_{\text{relax}}=1/2\pi\tau$ . Σε συχνότητες μικρότερες της συχνότητας αποκατάστασης το εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά αργό ώστε τα δίπολα να μπορούν να συμβαδίζουν με τις εναλλαγές του πεδίου (σχήμα 2.3) και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon_r''$ ) είναι ανάλογο της συχνότητας. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται το  $\epsilon_r''$  συνεχίζει να αυξάνει αλλά το πραγματικό μέρος ( $\epsilon_r'$ ) αρχίζει να μειώνεται εξαιτίας της καθυστέρησης φάσης μεταξύ της ευθυγράμμισης των διπόλων και του ηλεκτρικού πεδίου. Για συχνότητες μεγαλύτερες της συχνότητας αποκατάστασης τόσο το  $\epsilon_r''$  όσο και το  $\epsilon_r'$  ελαττώνονται καθώς το ηλεκτρικό πεδίο είναι



Σχήμα 2.4. Διηλεκτρικές μετρήσεις ισοπροπυλικής αλκοόλης, όπου παρουσιάζεται (α) η προσανατολίσιμη πόλωση και (β) το φανταστικό συναρτήσει του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (διάγραμμα Cole-Cole).

πολύ γρήγορο για να επηρεάσει τη περιστροφή του δίπολου και η προσανατολισμένη πόλωση εξαφανίζεται (σχήμα 2.4α).

### 2.3.4 Ενδοεπιφανειακή πόλωση ή πόλωση φορτίων χώρου

Η ηλεκτρονιακή, η ιοντική και η πόλωση εκ προσανατολισμού συμβαίνουν όταν φορτία είναι δεσμευμένα τοπικά σε άτομα, μόρια ή δομές στερεών ή υγρών. Υπάρχουν ωστόσο επιπλέον φορείς φορτίου μέσα στο υλικό που μπορούν να μετακινηθούν σε μεγάλη απόσταση, υπό την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου. Η ενδοεπιφανειακή πόλωση ή πόλωση φορτίων χώρου συμβαίνει όταν η κίνηση αυτών των κινούμενων φορτίων εμποδίζεται, γιατί τα φορτία παγιδεύονται στις ενδοεπιφάνειες του υλικού που παρουσιάζει διαφορετικές φάσεις. Η διαταραχή του πεδίου που προκαλείται από τη συσσώρευση αυτών των φορτίων, αυξάνει την ολική χωρητικότητα του υλικού και κατά συνέπεια το πραγματικό μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς.

Σε ετερογενή υλικά με ηλεκτρικά αγώγιμες περιοχές που δεν έρχονται σε επαφή μεταξύ τους (χωρισμένες από μη αγώγιμες περιοχές) εμφανίζεται το φαινόμενο Maxwell-Wagner. Σε χαμηλές συχνότητες τα φορτία έχουν χρόνο να συσσωρευτούν στα όρια των αγώγιμων περιοχών, προκαλώντας αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon_r'$ ). Σε υψηλότερες ωστόσο συχνότητες τα φορτία δεν προλαβαίνουν να συσσωρευτούν και δεν

εμφανίζεται πόλωση (οι μετατοπίσεις φορτίων είναι μικρές συγκρινόμενες με τις διαστάσεις των αγώγιμων περιοχών).

### 2.3.5 Πόλωση λόγω “αλμάτων” φορέων φορτίου (hopping)

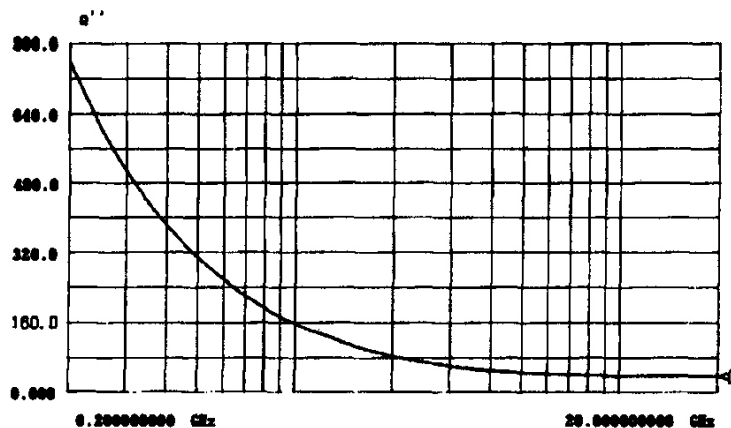
Μεταξύ των διπόλων και των ελεύθερων φορτίων υπάρχει ένα άλλο είδος φορέων φορτίου που χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι βρίσκονται σε εντοπισμένες (πλεγματικές ή ενδοπλεγματικές) θέσεις στις οποίες υφίστανται μικρές θερμικές ταλαντώσεις. Περιστασιακά, υπερβαίνοντας το φράγμα δυναμικού, μπορούν και μεταβαίνουν με άλματα σε γειτονικές θέσεις που βρίσκονται σε απόσταση μιας ή και περισσοτέρων πλεγματικών σταθερών. Πρόκειται είτε για μια θερμικά ενεργοποιημένη διαδικασία είτε για μια μετάβαση μέσω του φαινομένου σήραγγας (tunneling transition) που υποβοηθείται από την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου που κατεβάζει το φραγμό δυναμικού.

### 2.3.6 Ιοντική αγωγιμότητα

Οι μετρούμενες απώλειες ενός υλικού  $\epsilon''(\omega)$  μπορούν να εκφραστούν ως συνάρτηση των διηλεκτρικών απωλειών του  $\epsilon''_d$  και της αγωγιμότητας  $\sigma$ , μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon''_d + \frac{\sigma}{\omega\epsilon_0} \quad (2.18)$$

Η ιοντική αγωγιμότητα δηλαδή, συνεισφέρει αποκλειστικά στις απώλειες ενός υλικού. Σε χαμηλές συχνότητες, η ολική αγωγιμότητα μπορεί να οφείλεται σε διαφορετικούς μηχανισμούς, σε υλικά ωστόσο με υψηλό ποσοστό υγρασίας κυριαρχεί η ιοντική αγωγιμότητα, λόγω της παρουσίας ελεύθερων ιόντων. Σε χαμηλές συχνότητες η επίδραση της ιοντικής αγωγιμότητας είναι αντιστρόφως ανάλογη της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου με αποτέλεσμα να εμφανίζεται ως ευθεία με κλίση -1 σε log-log διάγραμμα των απωλειών συναρτήσει της συχνότητας (σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5. Διηλεκτρικές απώλειες ιοντικού διαλύματος όπου είναι εμφανής η συνεισφορά της ιοντικής αγωγιμότητας στις χαμηλές συχνότητες.

## 2.4 Εμπειρική περιγραφή μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης

Για την περιγραφή των μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης σε ένα υλικό, διαφορετικά μοντέλα έχουν αναπτυχθεί και προταθεί κατά καιρούς. Για την ερμηνεία ωστόσο των διηλεκτρικών φασμάτων πολύπλοκων συστημάτων απαιτείται συνήθως ο συνδυασμός διαφόρων εξισώσεων. Ακολουθεί σύντομη περιγραφή του μοντέλου Debye καθώς και διαφόρων πιο περίπλοκων εμπειρικών μοντέλων.

### 2.4.1 Εξίσωση Debye

Η εξίσωση Debye περιγράφει την περίπτωση ενός υλικού όπου τα δίπολα δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Προφανώς δεν μπορεί να εφαρμοστεί σε ένα στερεό υλικό και βρίσκει εφαρμογή μόνο σε πολικά υγρά.

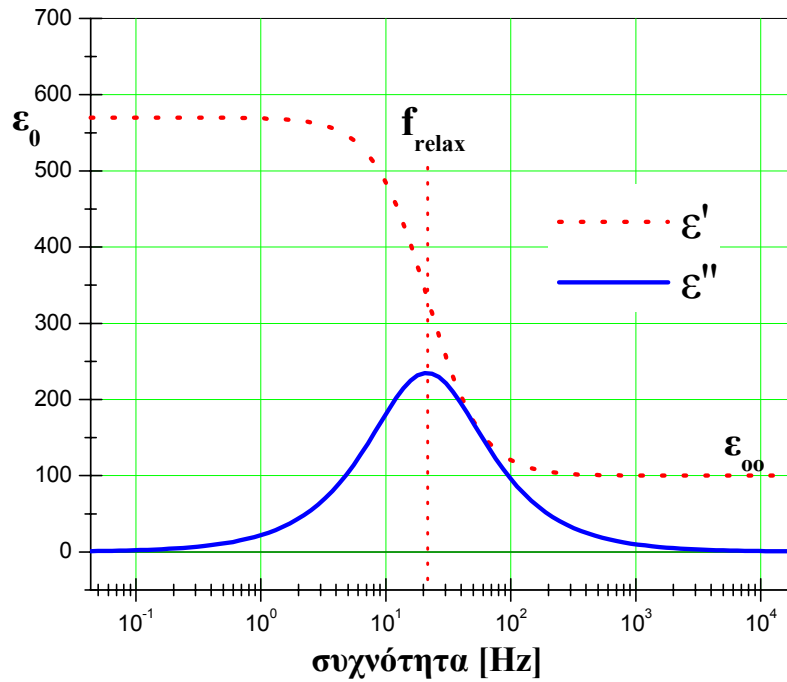
Η εξάρτηση της διηλεκτρικής συνάρτησης από τη συχνότητα, δίδεται μέσω της σχέσης:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (2.19)$$

που μπορεί να διαχωριστεί στο πραγματικό μέρος

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.20)$$

και στο φανταστικό μέρος



Σχήμα 2.6. Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς (πραγματικό και φανταστικό μέρος) στο μοντέλο Debye.

$$\varepsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.21)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις απεικονίζονται στο σχήμα 2.6, για  $\varepsilon_0 = 570$ ,  $\varepsilon_\infty = 100$  και συχνότητα αποκατάστασης  $f_{\text{relax}} \approx 20\text{Hz}$ .

Ένας εναλλακτικός τρόπος αναπαράστασης των διηλεκτρικών φασμάτων είναι το διάγραμμα Cole-Cole (ή διάγραμμα Argand). Στο διάγραμμα αυτό, ο παράγοντας απωλειών (φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς) σχεδιάζεται ως συνάρτηση του πραγματικού μέρους της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς και στην περίπτωση του μοντέλου Debye, είναι ημικόκλιο με διάμετρο  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$  (σχήμα 2.4β και 2.8.α).

#### 2.4.2 Εξίσωση Cole-Cole

Η συμπεριφορά των περισσοτέρων διηλεκτρικών αποκλίνει από το μοντέλο Debye που υποθέτει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, χαρακτηριστικό του υλικού. Εξαιτίας της ανομοιογένειας και της πολυπλοκότητας των περισσοτέρων υλικών, η

διηλεκτρική τους απόκριση ερμηνεύεται από μία κατανομή χρόνων αποκατάστασης  $g(\tau)$  και η μιγαδική διηλεκτρική σταθερά δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{g(\ln \tau)}{1 + (i\omega\tau)} d \ln \tau, \text{ με } \int_0^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1 \quad (2.22)$$

Επειδή η συνάρτηση  $g(\tau)$  δεν μπορεί να προκύψει από τα δεδομένα με ακριβή τρόπο, χρησιμοποιούνται εμπειρικές παράμετροι για την περιγραφή της μορφής και του εύρους της κατανομής των χρόνων αποκατάστασης.

Έτσι, αντί της εξίσωσης Debye, χρησιμοποιείται μία άλλη εμπειρική έκφραση που προτάθηκε από τους Cole και Cole (εξίσωση Cole – Cole) και έχει τη μορφή:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.23)$$

Περιέχει δηλαδή μία επιπλέον εμπειρική παράμετρο,  $\alpha \in [0..1]$  που περιγράφει μία συμμετρική κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γύρω από μία κυρίαρχη χρονική σταθερά,  $\tau_0$ , οδηγώντας έτσι σε μια πιο διευρυμένη αλλά συμμετρική κορυφή απωλειών. Για  $\alpha = 0$ , η εξίσωση 2.23 μετατρέπεται στην εξίσωση Debye. Το αντίστοιχο διάγραμμα Cole – Cole θα παριστάνει ένα ημικύκλιο το οποίο έχει στραφεί κατά γωνία  $\alpha\pi/2$  ως προς τον οριζόντιο άξονα (σχήμα 2.8.β).

### 2.4.3 Εξίσωση Cole – Davidson

Για μία μη-συμμετρική κατανομή των χρόνων αποκατάστασης, χρησιμοποιείται η εξίσωση Cole – Davidson:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (2.24)$$

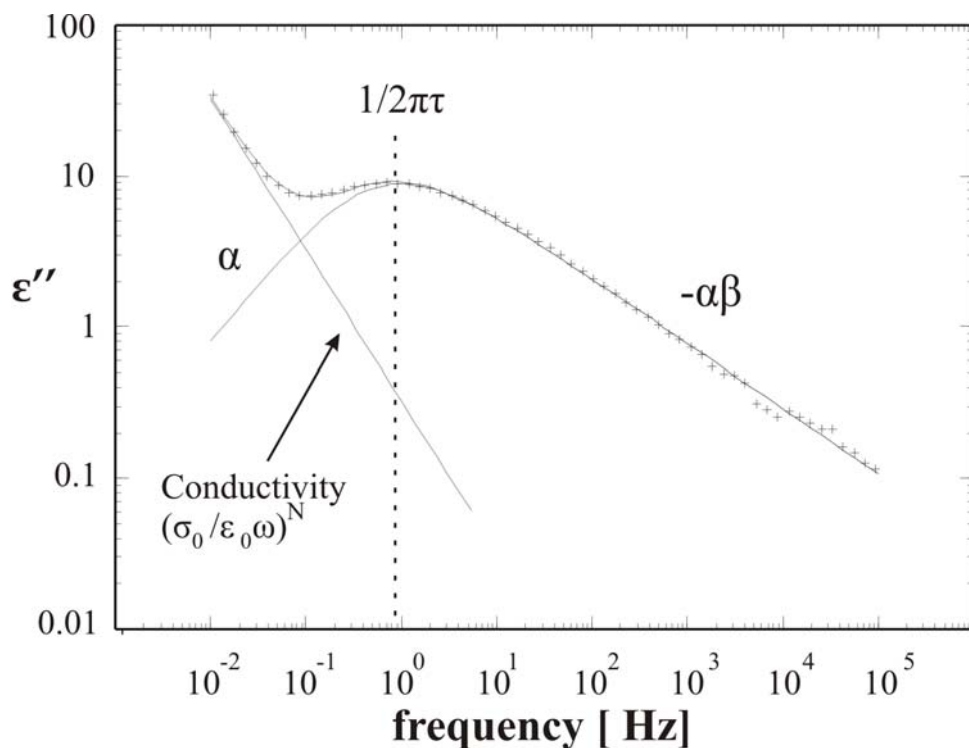
όπου η παράμετρος  $\beta \in [0..1]$ . Για  $\beta = 1$  η παραπάνω εξίσωση μετατρέπεται στην εξίσωση Debye. Το αντίστοιχο διάγραμμα Cole – Cole θα παριστάνει ένα ασύμμετρα στρεβλωμένο ημικύκλιο (σχήμα 2.8.γ). Η παράμετρος  $\beta$ , όπως και η παράμετρος  $\alpha$  στην εξίσωση Cole – Cole δεν έχουν κάποια ιδιαίτερη φυσική σημασία.

#### 2.4.4 Εξίσωση Havriliak – Negami

Οι παραπάνω εξισώσεις 2.23 και 2.24 περιέχουν μόνο μία παράμετρο για την περιγραφή της μορφής του διηλεκτρικού φάσματος. Μία περαιτέρω γενίκευση εισήχθη από τους Havriliak και Negami που συνδυάζουν τις παραπάνω εξισώσεις στην ακόλουθη σχέση:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (2.25)$$

όπου  $\alpha, \beta \in [0..1]$ . Ο εκθέτης  $\alpha$  χαρακτηρίζει την ευρύτητα της συμμετρικής κατανομής των χρόνων αποκατάστασης, ενώ ο εκθέτης  $\beta$  την ασυμμετρία της κατανομής. Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς, δίνονται από



Σχήμα 2.7. Μεταβολή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε συνάρτηση της συχνότητας για καθαρό δείγμα ψαμμίτη που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Με (+) συμβολίζονται τα πειραματικά σημεία ενώ με η συνεχή καμπύλη αντιστοιχεί στην προσαρμογή που έγινε στα δεδομένα βάση της εξίσωσης Havriliak – Negami. Η ευθεία στις χαμηλές συχνότητες είναι η συνεισφορά της αγωγιμότητας.

τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Gamma^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\theta) \quad (2.26)$$

και

$$\varepsilon''(\omega) = \Gamma^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\theta) \quad (2.27)$$

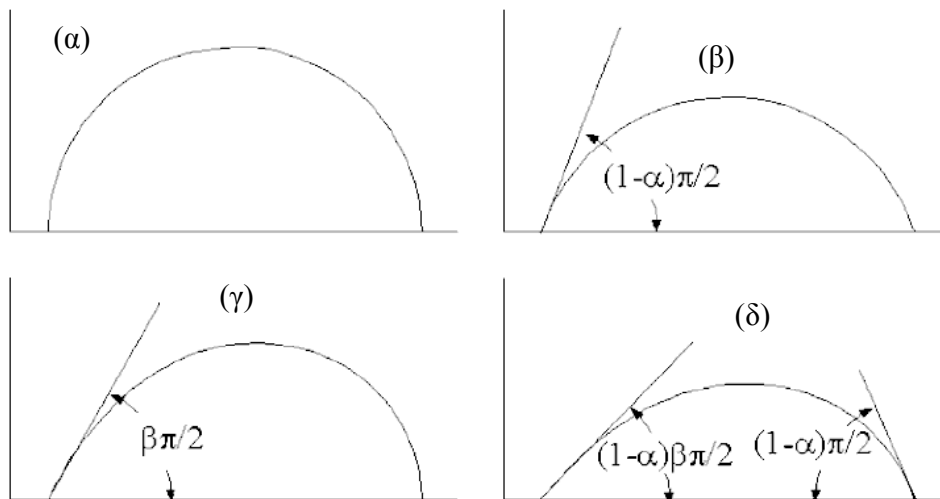
όπου

$$\Gamma = \left[ 1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin(\alpha\pi/2) \right]^2 + \left[ (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos(\alpha\pi/2) \right]^2 \quad (2.28)$$

και

$$\theta = \tan^{-1} \left\{ \frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin(\alpha\pi/2)} \right\} \quad (2.29)$$

Η μορφή της καμπύλης της εξίσωσης Havriliak – Negami σε λογαριθμική αναπαράσταση, όπως προέκυψε από την προσαρμογή των δεδομένων μετρήσεων καθαρού ψαμίτη της παρούσας εργασίας, απεικονίζεται στο σχήμα 2.7.



Σχήμα 2.8. Διαγράμματα Cole – Cole για διάφορα μοντέλα διηλεκτρικής αποκατάστασης. (α) μοντέλο Debye (β) μοντέλο Cole – Cole (γ) μοντέλο Cole – Davinson και (δ) μοντέλο Havriliak – Negami.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. Πειραματικό Μέρος

### 3.1 Πειραματική διάταξη

#### 3.1.1. Χρησιμοποιούμενη συσκευή

Μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας ελήφθησαν με τον αναλυτή ευρείας ζώνης ALPHA-N του γερμανικού οίκου Novocontrol. Το εύρος συχνοτήτων που μπορεί να μετρήσει ο εν λόγω αναλυτής είναι από 3  $\mu\text{Hz}$  έως 20 MHz, ενώ η ακρίβεια των μετρήσεων είναι πολύ υψηλότερη σε σχέση με άλλους αναλυτές, εξαρτάται δε, από την τιμή της αντίστασης του δείγματος στη συγκεκριμένη συχνότητα μέτρησης. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε μια συσκευή συγκράτησης δειγμάτων της ίδιας εταιρείας,



(α)



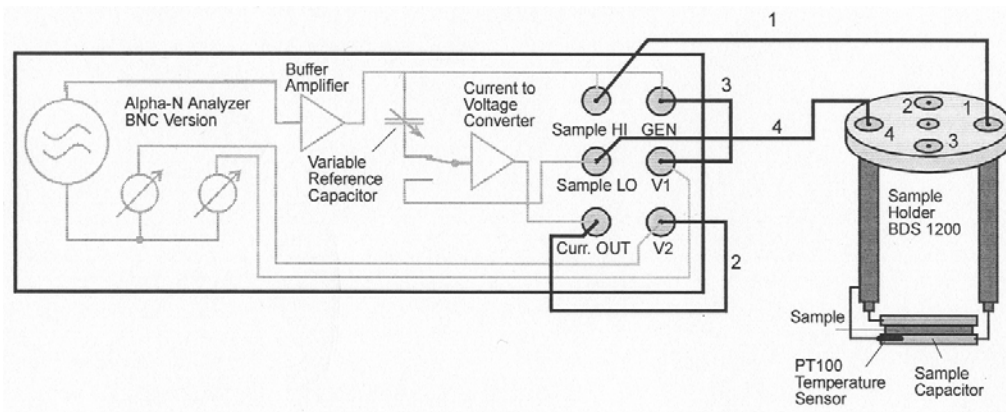
(β)

Σχήμα 3.1. (α) Ο αναλυτής ALPHA-N συνδεδεμένος με Η/Υ και (β) η συσκευή στερέωσης δειγμάτων μοντέλο BDS1200.

μοντέλο BDS1200. Φωτογραφίες του αναλυτή και της συσκευής τοποθέτησης των δειγμάτων απεικονίζονται στο σχήμα 3.1. Η λειτουργία του αναλυτή γίνεται αποκλειστικά με τη χρήση H/Y, μέσω κατάλληλης θύρας επικοινωνίας GPIB.

### 3.1.2. Αρχή λειτουργίας του αναλυτή Alpha-N

Σχηματική απεικόνιση της συνδεσμολογίας του αναλυτή με τη συσκευή τοποθέτησης των δειγμάτων φαίνεται στο σχήμα 3.2. Το δείγμα τοποθετείται μεταξύ των ηλεκτροδίων του πυκνωτή, που είναι επιχρυσωμένες κυκλικές πλάκες διαθέσιμες σε διάφορες διαμέτρους. Αφού τοποθετηθεί μεταξύ των πλακών, πιέζεται ώστε να επιτευχθεί όσο το δυνατό καλύτερη ηλεκτρική επαφή μεταξύ ηλεκτροδίων και δείγματος.



Σχήμα 3.2. Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης

Ο αναλυτής ALPHA-N αποτελείται από δύο κύρια μέρη:

- έναν αναλυτή απόκρισης συχνότητας που περιλαμβάνει μία γεννήτρια αρμονικών παλμών, μια γεννήτρια πόλωσης συνεχούς και δυο κανάλια εισόδων εναλλασσόμενης τάσης. Στο ένα από τα δυο κανάλια εισόδου εφαρμόζεται η εναλλασσόμενη τάση της γεννήτριας συχνοτήτων και μετράτε σε καθένα από τα δυο κανάλια το πλάτος των τάσεων και η μεταξύ τους διαφορά φάσης.
- ένα μετατροπέα ρεύματος – τάσης και ένα σύνολο πυκνωτών αναφοράς μεγάλης ακρίβειας.

Κατά τη λειτουργία του αναλυτή το ένα κανάλι (V1) μετράει την τάση που εφαρμόζεται από τη γεννήτρια στο δείγμα ενώ το άλλο κανάλι μετράει την τάση εξόδου από το μετατροπέα ρεύματος – τάσης που αντιστοιχεί στο ρεύμα του δείγματος.

Ακολουθεί περιγραφή των BNC υποδοχέων που βρίσκονται στην μπροστινή όψη του αναλυτή.

**GEN :** έξοδος εναλλασσόμενης τάσης της γεννήτριας (0 – 3 V) με δυνατότητα υπέρθεσης με συνεχή τάση έως 40 V. Για ηλεκτρικές μετρήσεις το συνδέουμε με BNC καλώδιο με τον υποδοχέα **V1**.

**V1 :** είσοδος για μέτρηση της τάσης του δείγματος.

**V2 :** συνδέεται στον υποδοχέα **Curr. OUT** προκειμένου να καταγράψει την τάση που προκύπτει από τον μετατροπέα ρεύματος – τάσης που εφαρμόζεται στο μετρούμενο ρεύμα του δείγματος.

**Sample HI :** συνδέεται εσωτερικά με τον υποδοχέα **GEN** για να εφαρμοστεί η εναλλασσόμενη τάση από τη γεννήτρια συχνοτήτων στο υπό μέτρηση δείγμα.

**Sample LO :** είσοδος για μέτρηση του ρεύματος του δείγματος.

**Curr. OUT :** έξοδος τάσης από τον εσωτερικό μετατροπέα ρεύματος – τάσης. Συνδέεται εξωτερικά με τον υποδοχέα **V2**.

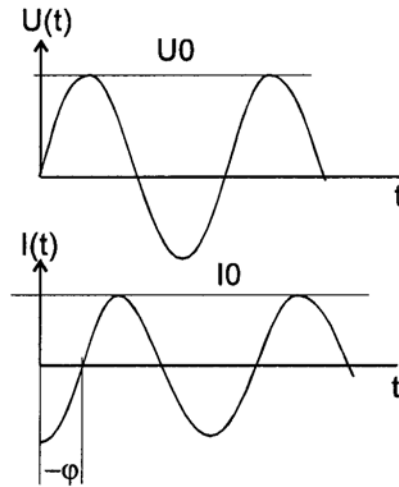
### 3.1.3 Μετρούμενες ποσότητες

Ημιτονοειδής τάση πλάτους  $U_0$  και συχνότητας  $f = \omega/2\pi$  εφαρμόζεται από τη γεννήτρια συχνοτήτων στον πυκνωτή που περιέχει το δείγμα, προκαλώντας τη δημιουργία ενός ρεύματος ίδιας συχνότητας, πλάτους  $I_0$ , αλλά με διαφορά φάσης  $\phi$  σε σχέση με την εφαρμοζόμενη τάση (σχήμα 3.3). Ο λόγος μεταξύ των πλατών  $V_0$  και  $I_0$  και η γωνία φάσης  $\phi$  καθορίζονται από τις ηλεκτρικές ιδιότητες (αγωγιμότητα, διηλεκτρική σταθερά) και τη γεωμετρία του δείγματος.

Είναι συνηθισμένο να περιγράψουμε εναλλασσόμενα πεδία και το ρεύμα απόκρισης χρησιμοποιώντας μιγαδική αναπαράσταση:

$$U(t) = U_0 \sin(\omega t) = \text{Re}(U^* \exp(i\omega t)) \quad (3.1)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \phi) = \text{Re}(I^* \exp(i\omega t)) \quad (3.2)$$



Σχήμα 3.3. Εναλλασσόμενη τάση  $U(t)$  και ρεύμα απόκρισης  $I(t)$  του υπό μελέτη δείγματος που παρουσιάζουν διαφορά φάσης  $\phi$ .

όπου

$$U^* = U' + iU'', \quad U' = U_0, \quad U'' = 0 \quad (3.3)$$

και

$$I^* = I' + iI'', \quad I' = I_0 \cos \phi, \quad I'' = I_0 \sin \phi \quad (3.4)$$

$$\text{με } I_0 = \sqrt{I'^2 + I''^2} \quad (3.5)$$

$$\text{και } \tan(\phi) = \frac{I''}{I'} \quad (3.6)$$

ο παράγοντας φάσης.

Για ένα δείγμα με γραμμική ηλεκτρομαγνητική απόκριση, η μετρούμενη εμπέδηση (σύνθετη αντίσταση) του πυκνωτή θα ισούται με

$$Z^* = Z' + iZ'' = \frac{U^*}{I^*} \quad (3.7)$$

και συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση του δείγματος μέσω της σχέσης

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{1}{i\omega C_0} \cdot \frac{1}{Z^*} \quad (3.8)$$

όπου  $C_0$  η χωρητικότητα του πυκνωτή χωρίς την παρουσία δείγματος, που για την περίπτωση κυκλικών παράλληλων οπλισμών ακτίνας  $r$  και απόστασης  $d$ , ισούται με

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_0 \frac{\pi r^2}{d} \quad (3.9)$$

Η σύνθετη αντίσταση  $Z^*$  ενός πυκνωτή  $C$  παράλληλα συνδεδεμένου με αντίσταση  $R$ , εκφράζεται μέσω της μιγαδικής αγωγιμότητας (admittance)  $Y^*$ , σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{1}{Z^*} = Y^* = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (3.10)$$

Για τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon^*(\omega)$  ισχύει:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{Cp^*}{C_0} \quad (3.11)$$

όπου  $C^* = C' - iC''$  και  $Y^* = i\omega Cp^*$

Θεωρώντας ότι το υπό μελέτη δείγμα είναι ηλεκτρικά ισοδύναμο με έναν πυκνωτή χωρητικότητας  $C$  σε παράλληλη σύνδεση με μια ωμική αντίσταση  $R$ , από τις παραπάνω σχέσεις τελικά προκύπτει:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{C'(\omega)}{C_0} = \frac{C(\omega) \cdot d}{\epsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (3.12)$$

και

$$\epsilon''(\omega) = \frac{C''(\omega)}{C_0} = \frac{1/\omega R}{C_0} = \frac{d}{\omega \cdot R(\omega) \cdot \epsilon_0 \cdot \pi \cdot r^2} \quad (3.13)$$

Η ειδική αγωγιμότητα είναι και αυτή μια μιγαδική συνάρτηση που συνδέεται με τη διηλεκτρική συνάρτηση, μέσω της σχέσης

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i\omega\epsilon_0(\epsilon^* - 1) \quad (3.14)$$

ενώ η ειδική αντίσταση  $\rho$  προκύπτει ως το αντίστροφο του πραγματικού μέρους της ειδικής αγωγιμότητας

$$\rho = \frac{1}{\sigma'} \quad (3.15)$$

## 3.2 Διαδικασία λήψης μετρήσεων

### 3.2.1 Το λογισμικό WINDETA

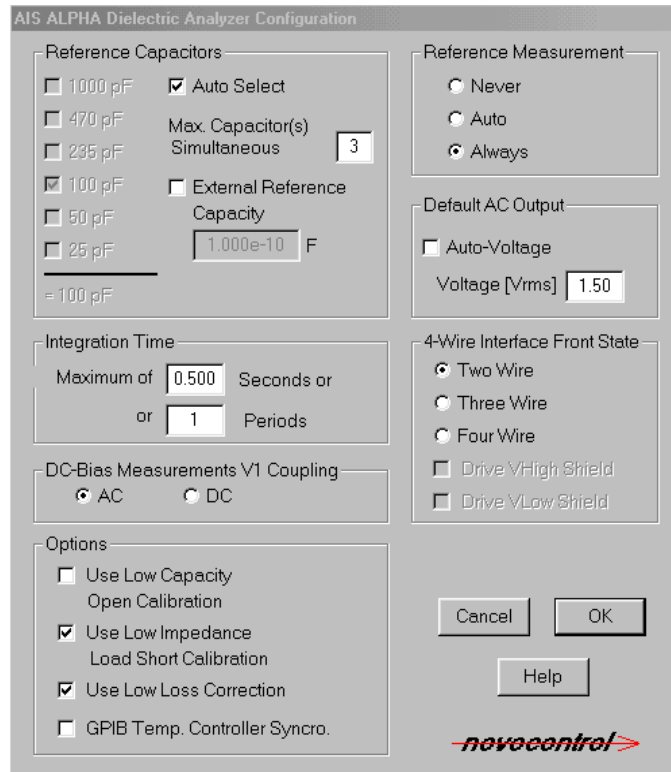
Η λήψη μετρήσεων με τον αναλυτή Alpha-N είναι αυτοματοποιημένη και γίνεται μέσω του λογισμικού WINDETA που παρέχεται από την εταιρεία κατασκευής. Ο χρήστης καλείται να ρυθμίσει τις παραμέτρους του προγράμματος ώστε να ληφθούν μετρήσεις με βέλτιστη διακριτική ικανότητα και σύμφωνα με τις προδιαγραφές του δείγματος το οποίο μετράει. Η απεικόνιση των μετρήσεων γίνεται σε πραγματικό χρόνο, ώστε να μπορεί ο χρήστης να επέμβει για να σταματήσει ή να διορθώσει κάτι από τις επιλογές του προγράμματος. Το πρόγραμμα παρέχει τη δυνατότητα για έλεγχο και μεταβολή διαφόρων φυσικών παραμέτρων όπως πίεση και θερμοκρασία, εφόσον βέβαια έχουν συνδεθεί οι κατάλληλες μονάδες που παρέχουν αυτή τη δυνατότητα.

Ακολουθεί σύντομη περιγραφή του προγράμματος σε ότι αφορά τις λειτουργίες που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

### 3.2.2 Διαδικασία βαθμονόμησης του ALPHA-N

Προκειμένου να επιτευχθούν μετρήσεις με την ύψιστη ακρίβεια, είναι απαραίτητο πριν από τη λήψη μετρήσεων (ή το πολύ κάθε 2 – 3 βδομάδες) να διενεργείται η διαδικασία της βαθμονόμησης (calibration). Από τα αναδιπλούμενα μενού επιλέγουμε **analyzers:options:configuration** όποτε και ανοίγει το παράθυρο διάλογου του σχήματος 3.4 όπου ρυθμίζουμε κάποιες παραμέτρους της διαδικασίας βαθμονόμησης αλλά και της λήψης μετρήσεων.

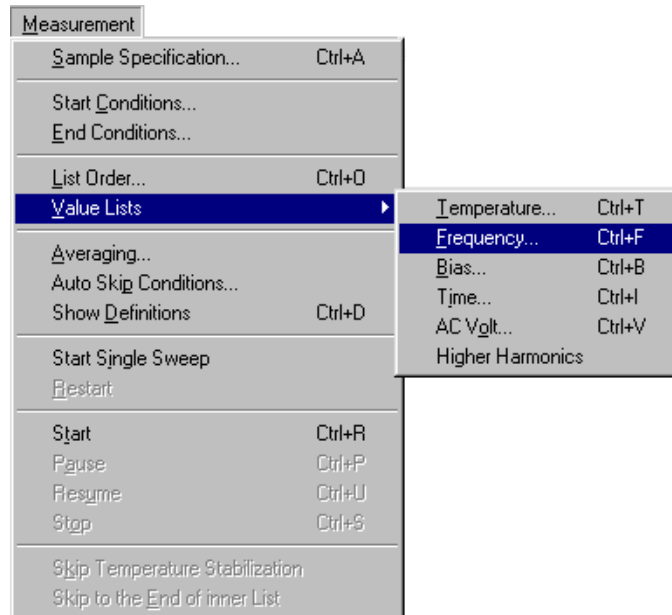
Ένας καθοριστικός παράγοντας που μπορεί να αυξήσει κατά πολύ την ακρίβεια των μετρήσεων εις βάρος βέβαια του χρόνου λήψης τους, είναι η εκτέλεση μετρήσεων αναφοράς. Ύστερα από κάθε μέτρηση της χωρητικότητας του δείγματος, ο μετατροπέας ρεύματος-τάσης μετάγεται σ' ένα μεταβλητό πυκνωτή αναφοράς και η μέτρηση επαναλαμβάνεται (επιλογή **reference measurement always**). Αν επιλέξουμε ωστόσο **reference measurement auto** γίνονται μετρήσεις αναφοράς για συχνότητες μεγαλύτερες των 0.1Hz. Στο πεδίο **default ac output** μπορούμε να καθορίσουμε το πλάτος της εναλλασσόμενης τάσης. Ο χρόνος ολοκλήρωσης (**integration time**) είναι το χρονικό διάστημα εφαρμογής του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου και καθορίζεται ως μέγιστη τιμή ενός από τα πεδία **seconds** ή **periods**.



Σχήμα 3.4. Παράθυρο διαλόγου όπου καθορίζονται διάφορες παράμετροι της μέτρησης.

### 3.2.3 Καθορισμός προδιαγραφών μετρούμενου δείγματος και παραμέτρων μέτρησης

Από το αναδιπλούμενο μενού επιλογών επιλέγουμε **Measurement:Sample Specification**, προκειμένου να καθορίσουμε τις παραμέτρους του μετρούμενου δείγματος (σχήμα 3.5). Στο παράθυρο διαλόγου που εμφανίζεται (σχήμα 3.6) προκαθορίζονται στα διάφορα πεδία οι διαστάσεις δείγματος-πυκνωτή ώστε να υπολογιστεί σωστά η χωρητικότητα  $C_0$  του πυκνωτή. Η διάμετρος των κυκλικών οπλισμών του πυκνωτή και το πάχος του δείγματος (sample thickness) είναι η μεταξύ τους απόσταση. Στην περίπτωση το δείγμα είναι σε υγρή μορφή ή σκόνη, θα πρέπει μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή να παρεμβληθεί κάποιο αντικείμενο (spacer) (συνήθως από χαλαζία ή τεφλόν), το πάχος του οποίου καθορίζει και την απόσταση μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή. Στην περίπτωση αυτή, επειδή το υλικό αυτό καταλαμβάνει κάποιον όγκο, θα πρέπει αυτός να ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς. Στην πράξη, επειδή το δείγμα και το παρεμβληθέν υλικό έχουν ίδιο ύψος, το εμβαδόν της επιφάνειας που καταλαμβάνει το



Σχήμα 3.5. Αναδιπλούμενο μενού επιλογών όπου ο χρήστης μπορεί να καθορίσει τις προδιαγραφές του δείγματος, τις τιμές συχνοτήτων έναρξης και λήξης, να ξεκινήσει τη λήψη μετρήσεων, κ.λ.π.

υλικό θα πρέπει να αφαιρεθεί από το συνολικό εμβαδόν των ηλεκτροδίων. Το εμβαδόν δηλώνεται στο 4<sup>ο</sup> πεδίο του παραθύρου διάλογου του σχήματος 3.6.

Οι παρασιτικές χωρητικότητες που δημιουργούνται λόγω μη ιδανικής μόνωσης της κυψέλης του δείγματος, και η χωρητικότητα στον όγκο του παρεμβληθέντος υλικού θα πρέπει να αφαιρεθούν από την ολική μετρούμενη χωρητικότητα (3<sup>ο</sup> πεδίο στο παράθυρο διάλογου). Οι παραπάνω χωρητικότητες μπορούν να υπολογιστούν και να αφαιρεθούν, μετρώντας τον πυκνωτή πριν την τοποθέτηση του δείγματος.

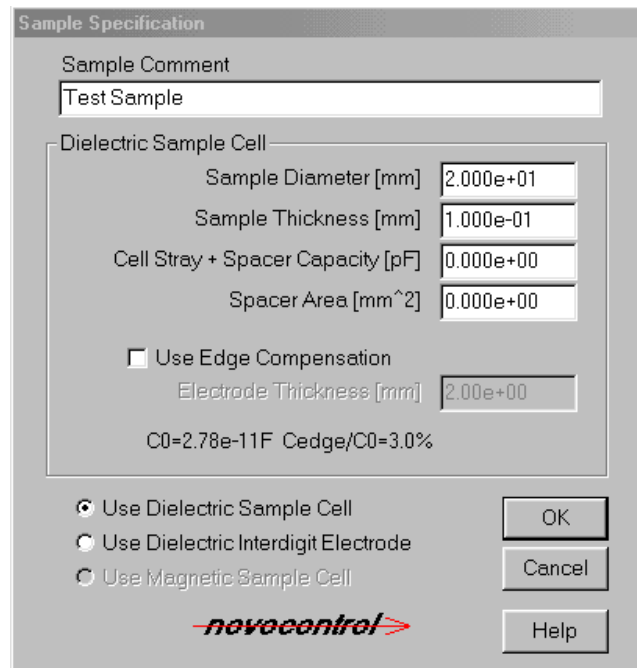
Το λογισμικό υπολογίζει τη διηλεκτρική συνάρτηση  $\epsilon^*$  από τη σχέση:

$$C^* = \epsilon^* \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.16)$$

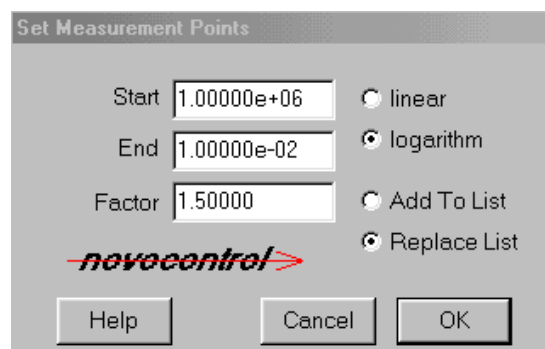
η οποία ωστόσο προϋποθέτει ότι το ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των οπλισμών του πυκνωτή είναι ομογενές στο εσωτερικό του και μηδενικό εκτός. Στην πραγματικότητα ωστόσο, επειδή ο πυκνωτής έχει πεπερασμένες διαστάσεις, ο παράγοντας λάθους θα πρέπει να ληφθεί υπόψη και να γίνει η σχετική διόρθωση. Αυτό επιτυγχάνεται τσεκάροντας το τετραγωνάκι **use edge compensation**. Από το αναδιπλούμενο μενού επιλογών μπορούμε επίσης να καθορίσουμε επακριβώς μέσω παραθύρων διαλόγου, το εύρος συχνοτήτων,



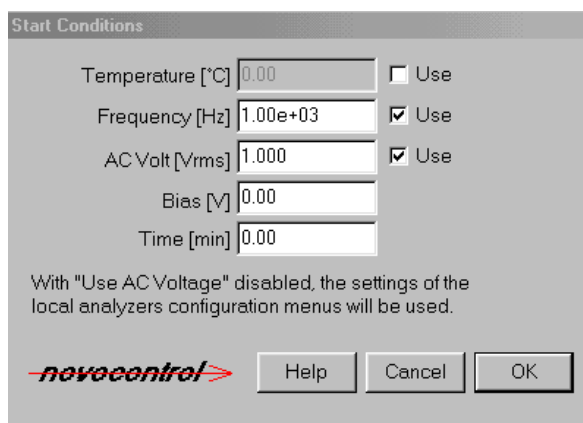
την εφαρμοζόμενη εναλλασσόμενη τάση, το πλήθος των μετρήσεων στο επιλεγμένο διάστημα, την εφαρμογή επιπλέον πόλωσης του δείγματος (σχήματα 3.7 – 3.9).



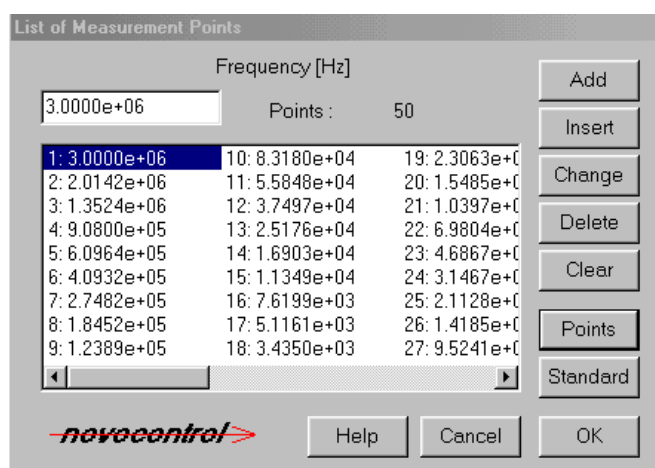
Σχήμα 3.6. Παράθυρο διαλόγου όπου ο χρήστης καθορίζει τις διάφορες παραμέτρους της κυψέλης δείγματος που θα χρησιμοποιήσει, το είδος της κυψέλης καθώς και αν θα διορθωθούν οι μετρήσεις λόγω παραμόρφωσης του ηλεκτρικού πεδίου στα άκρα των οπλισμών του πυκνωτή.



Σχήμα 3.7. Παράθυρο διαλόγου όπου ο χρήστης καθορίζει τα όρια του διαστήματος των μετρούμενων συχνοτήτων και τον αριθμό των μετρούμενων σημείων σε κανονική ή λογαριθμική κλίμακα μέσω του παράγοντα factor.



Σχήμα 3.8. Παράθυρο διαλόγου όπου ο χρήστης μπορεί να καθορίσει την τιμή της συχνότητας από την οποία θα ξεκινήσει να μετράει ο αναλυτής, το πλάτος της εφαρμοζόμενης εναλλασσόμενης τάσης, την τιμή της ενδεχόμενης dc πόλωσης του δείγματος.



Σχήμα 3.9. Παράθυρο διαλόγου όπου ο χρήστης μπορεί να καθορίσει επακριβώς, τις συχνότητες (έως και 1000 σημεία) για τις οποίες θα ληφθούν μετρήσεις.

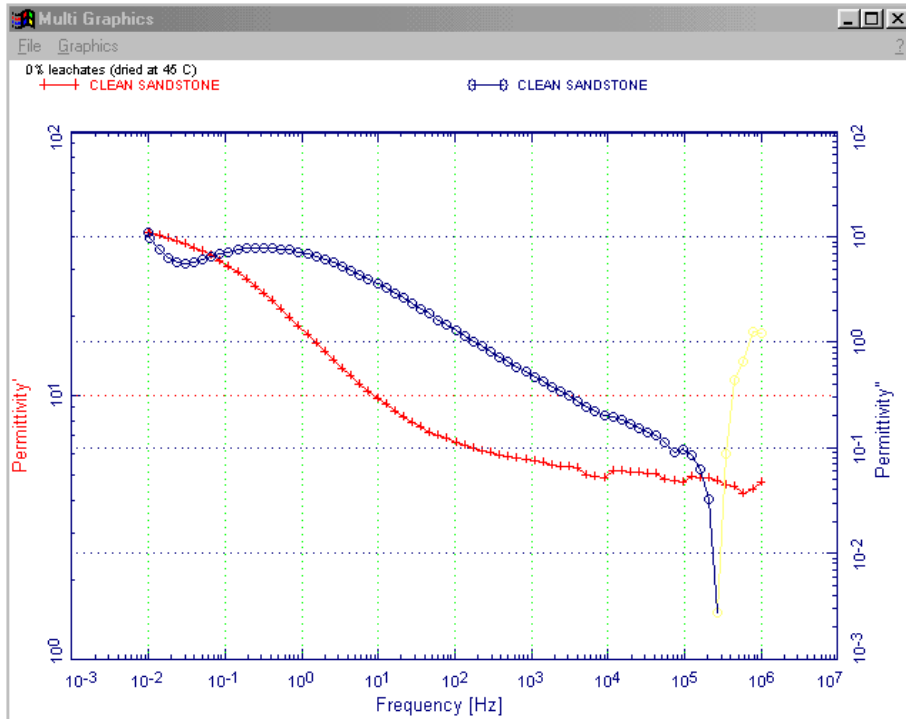
### 3.2.4 Διαχείριση και απεικόνιση μετρήσεων – δεδομένων

Το λογισμικό WINDETA παρέχει πολλές δυνατότητες σε ότι αφορά τη διαχείριση των μετρήσεων. Οι μετρήσεις του κάθε πειράματος μπορούν να αποθηκευτούν είτε σαν αρχείο του προγράμματος (\*.esp) είτε ως αρχείο ASCII ώστε να μπορούν να εισαχθούν σε κάποιο άλλο πρόγραμμα για επιπλέον ανάλυση (σχήμα 3.10).

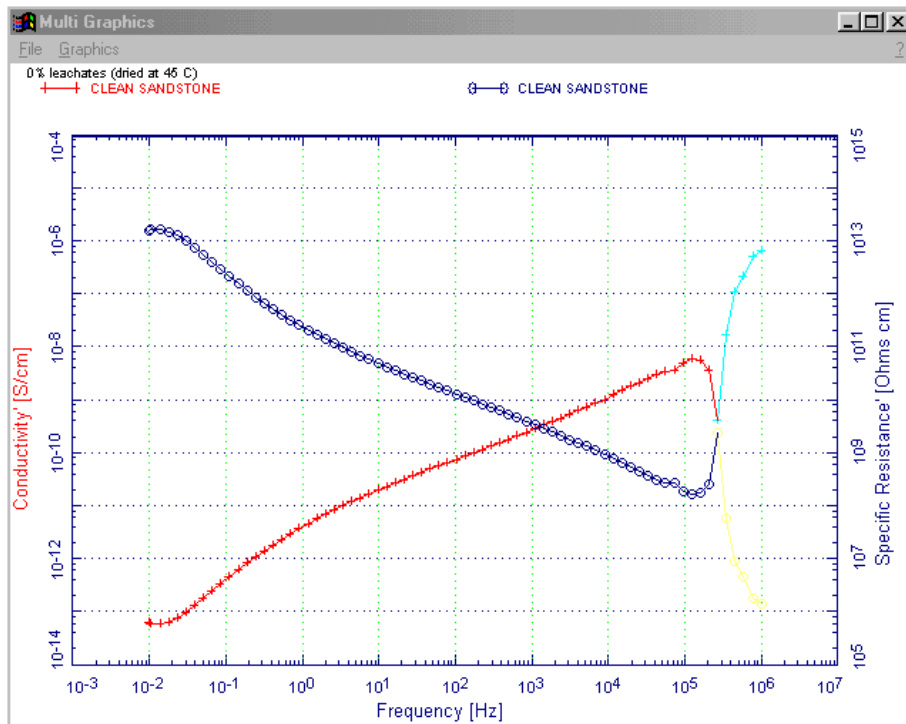


Σχήμα 3.10. Αναδιπλούμενο μενού επιλογών όπου ο χρήστης μπορεί να επιλέξει τον καθορισμό ονομάτων στα αρχεία μετρήσεων, να φορτώσει αποθηκευμένα αρχεία μετρήσεων, κλπ.

Για παρόμοια πειράματα η παραμετροποίηση μπορεί να αποθηκευτεί έτσι ώστε να χρησιμοποιείται σε επόμενο πείραμα (**load** και **save reset**). Η απεικόνιση των μετρήσεων γίνεται σε πραγματικό χρόνο, παρέχοντας στο χρήστη τη δυνατότητα να παρέμβει για τυχόν αλλαγές. Ένα παράδειγμα απεικόνισης μετρήσεων δίνεται στο σχήμα 3.11 όπου φαίνονται για την περιοχή συχνοτήτων  $10^{-2}$  Hz -  $10^6$  Hz το πραγματικό (permittivity') και το φανταστικό μέρος (permittivity'') της διηλεκτρικής συνάρτησης δείγματος που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία. Ο χρήστης μέσα από το παράθυρο διάλογου του σχήματος 3.12, έχει τη δυνατότητα να επιλέξει οποιαδήποτε από τις ισοδύναμες ποσότητες για τον αριστερό και δεξιό κατακόρυφο άξονα. Οι υπολογισμοί όλων αυτών των ποσοτήτων γίνονται αυτόματα από το πρόγραμμα μέσω των σχέσεων της παραγράφου 3.13. Υπάρχει επιπλέον η δυνατότητα για απεικόνιση Cole-Cole διαγραμμάτων.

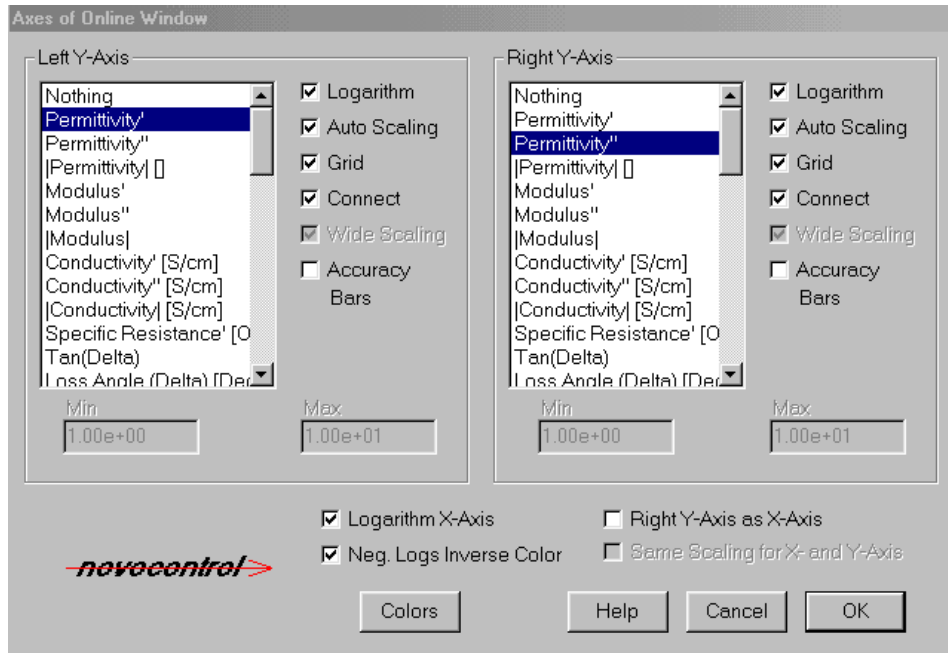


(α)



(β)

Σχήμα 3.11. Παράθυρο πολλαπλών γραφημάτων όπου απεικονίζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, εκφρασμένα ως διαφορετικές ποσότητες: (α) πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης και (β) ειδική αγωγιμότητα και ειδική αντίσταση.



Σχήμα 3.12. Παράθυρο διαλόγου όπου ο χρήστης μπορεί να καθορίσει τις ποσότητες που θα εμφανίζονται στους κατακόρυφους άξονες.

### 3.3 Δείγματα

#### 3.3.1 Δείγματα αμμόλιθου

Ο αμμόλιθος είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα που αποτελείται κυρίως από χαλαζία και άστριλο διαστάσεων κόκκων άμμου (σχήμα 3.13) που έχουν στερεοποιηθεί από ανθρακικά άλατα, διοξείδιο του πυριτίου, χώμα ή οξειδία του σιδήρου. Η κοκκώδης μορφή του έχει σαν αποτέλεσμα να παρουσιάζει αυξημένο πορώδες.

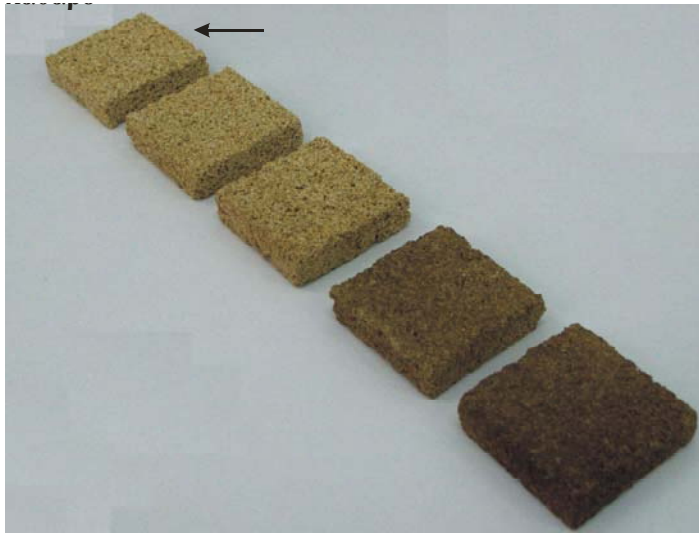


*Σχήμα 3.13. Φωτογραφία αμμόλιθου προερχόμενη από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Το μέγεθος των κόκκων είναι περίπου 200μm.*

Στην παρούσα εργασία δείγματα αμμόλιθου προερχόμενα από την περιοχή Αμουδάρα Ηρακλείου, κόπηκαν σε πρισματική μορφή διαστάσεων 4 cm x 4 cm (ίση με τη διάμετρο των ηλεκτροδίων) και στο ελάχιστο δυνατό πάχος (περίπου 1 cm) (σχήμα 3.14). Οι διαστάσεις αυτές επιλέχθηκαν ώστε ο λόγος διαμέτρου ηλεκτροδίων προς πάχος δείγματος να είναι ο μικρότερος δυνατός για ελαχιστοποίηση των σφαλμάτων μέτρησης. Το πορώδες των δειγμάτων μετρήθηκε προσεγγιστικά και βρέθηκε περίπου 35%.

#### 3.3.2 Διασταλλάζοντα υγρά

Διασταλλάζοντα υγρά συλλέχθηκαν από τη χωματερή στο Φόδελε Ηρακλείου. Τα φυσικοχημικά τους χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον πίνακα 3.1.



(α)



(β)

Σχήμα 3.14. Δείγματα αμμόλιθου που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία μολυσμένα με διασταλάζοντα υγρά (β) διαφορετικών συγκεντρώσεων.

Πίνακας 3.1. Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των διασταλάζοντων υγρών που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

pH	8,40
Αγωγιμότητα	22.89 mS/cm
Ολικά αιωρούμενα σωματίδια	3.3 mg/l
Ολικά κολοβακτηρίδια	$2.6 \times 10^3$ CFU/ml
Κοπρώδη κολοβακτηρίδια	$0.7 \times 10^2$ CFU/ml
Άζωτο	3 320 mg/l
Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD)	8 889 mg/l
Φώσφορος	24 mg/l

### 3.3.3 Πειραματική διαδικασία

Καθαρά δείγματα αμμόλιθου εμβαπτίστηκαν σε διαλύματα από διασταλλάζοντα υγρά διαφορετικών συγκεντρώσεων (1%, 5%, 10%, 20%, 40%, 70% και 100% κ.ό.) για 24 ώρες. Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης στα διαλύματα. Ένα καθαρό δείγμα τοποθετήθηκε σε καθαρό απιονισμένο νερό για το ίδιο χρονικό διάστημα, ώστε να χρησιμοποιηθεί ως δείγμα αναφοράς. Στη συνέχεια τα δείγματα παρέμειναν για να στεγνώσουν στον αέρα για τρεις ημέρες και μετρήσεις διηλεκτρικής φασματοσκοπίας

Πίνακας 3.2. Χαρακτηριστικά των 8 δειγμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

Διασταλλάζοντα		Καθαρά δείγματα αμμόλιθου		Σταδιακή ξήρανση μετά τη μόλυνση			
κ.ό. συγκέντρωση	αγωγιμότητα (μS)	Απόβαρο (gr)	Δείγμα + απόβαρο (gr)	1η ζύγιση (gr) (1 μέρα μετά)	2η ζύγιση (gr) (2 μέρες μετά)	3η ζύγιση (gr) μετά από ξήρανση στους 40 °C	Πάχος δείγματος (mm)
0 %	242	3.724	29.463	31.519	29.470	29.459	10.95
1 %	541	3.697	28.800	31.187	28.813	28.802	10.70
5 %	1390	3.522	26.723	29.413	26.738	26.733	10.60
10 %	2490	3.695	28.565	30.780	28.601	28.589	10.25
20 %	4720	3.892	26.978	29.149	27.039	27.022	9.60
40 %	8550	3.375	29.120	31.595	29.207	29.194	10.85
70 %	14700	3.601	26.410	28.386	26.538	26.526	9.65
100 %	19300	3.284	26.209	29.428	26.453	26.415	10.65



διεξάγονταν κάθε 24 ώρες, προκειμένου να διαπιστωθεί ο ρόλος της ποσότητας του νερού στα μολυσμένα δείγματα. Η εναπομένουσα υγρασία αφαιρέθηκε με θέρμανση σε φούρνο για 24 ώρες στους 40 °C και οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν πάλι. Στον πίνακα 3.2 συνοψίζονται οι τιμές για τις ζυγίσεις των δειγμάτων που έγιναν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, προκειμένου να διαπιστωθεί το ποσοστό υγρασίας, τα πάχη των δειγμάτων και οι τιμές της αγωγιμότητας των διαλυμάτων που παρασκευάστηκαν.

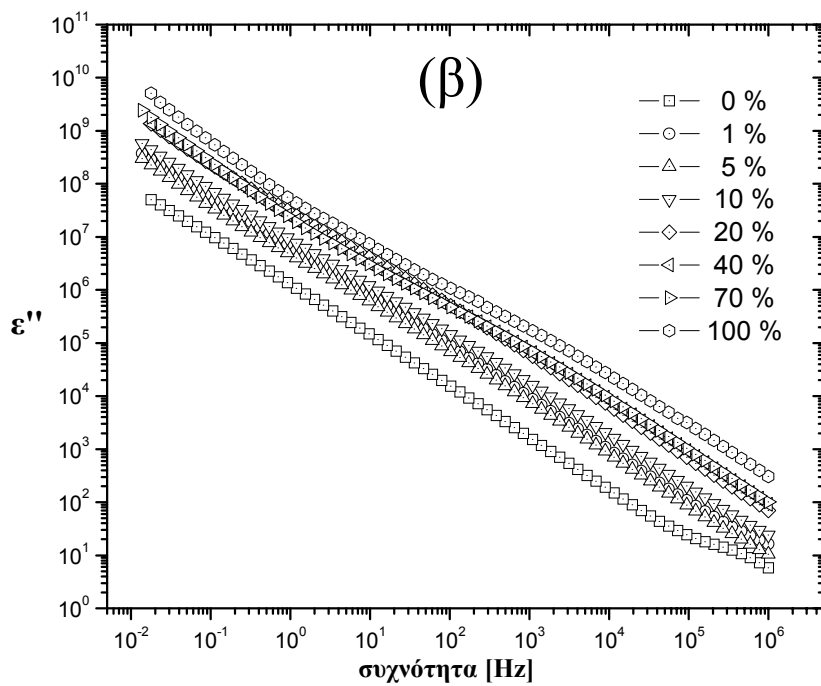
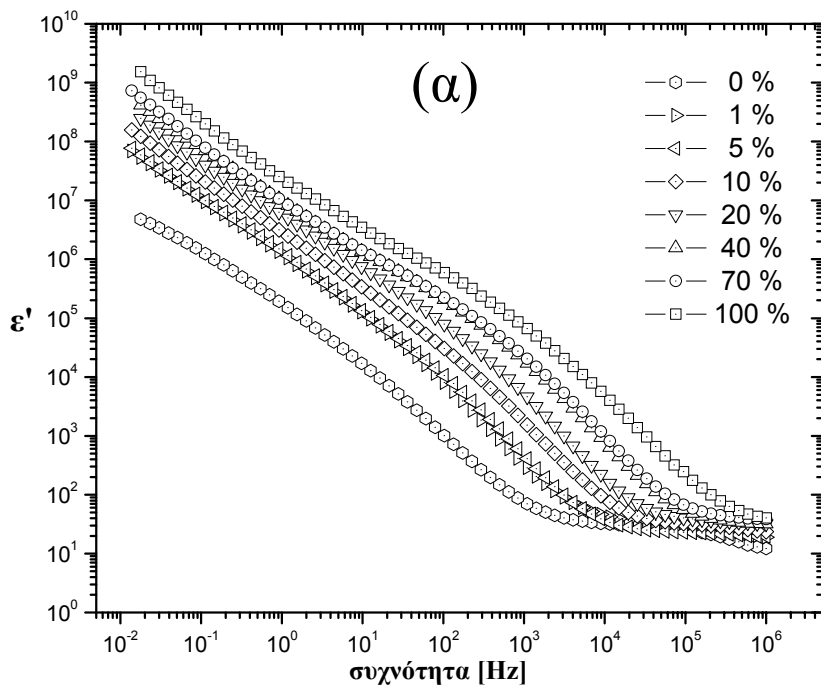
## **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. Πειραματικά αποτελέσματα - Συζήτηση**

### **4.1 Εισαγωγή**

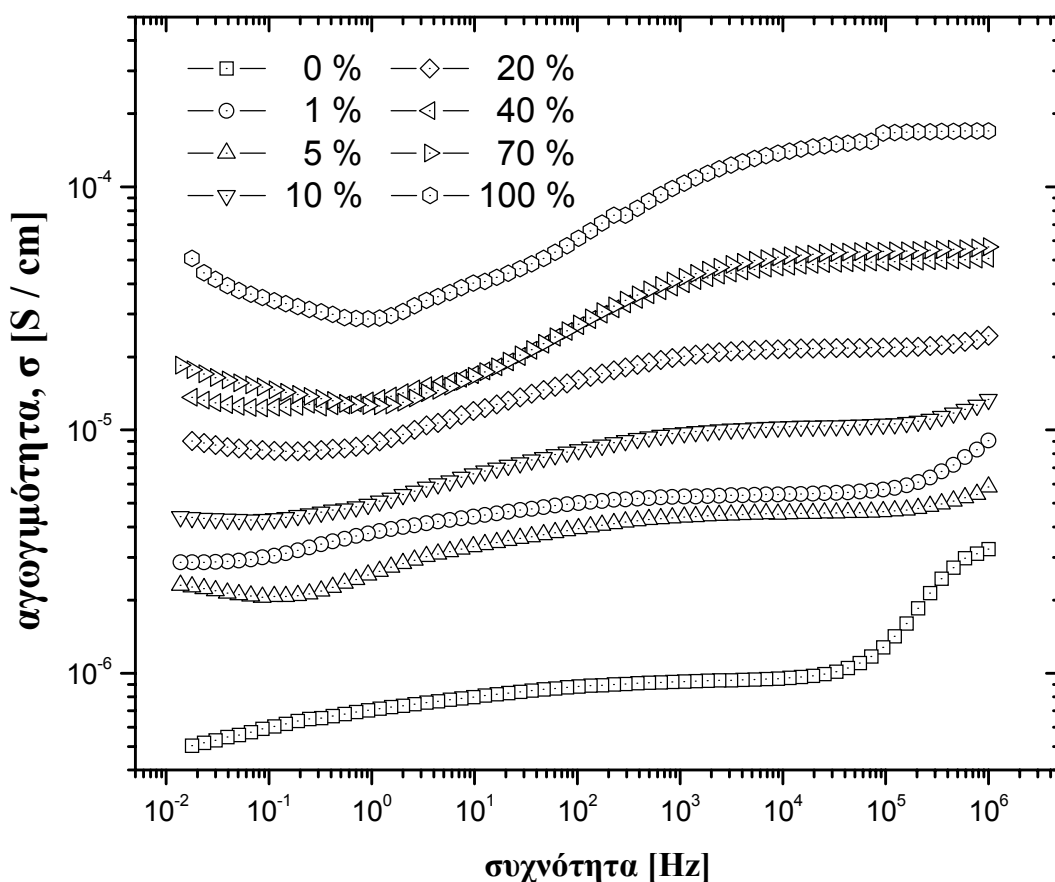
Αν και όλες οι μορφές της διηλεκτρικής αναπαράστασης περιέχουν τις ίδιες πληροφορίες, κάποιοι μηχανισμοί αποκατάστασης είναι λιγότερο ή περισσότερο εμφανείς στα διηλεκτρικά φάσματα, ανάλογα με το εύρος συχνότητας (υψηλό ή χαμηλό) το οποίο εμφανίζονται και το τύπο της αναπαράστασης. Έτσι, σύμφωνα με τις εξισώσεις 2.18 και 3.14 στα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών, η συνεισφορά της  $\sigma_0$  αγωγιμότητας επηρεάζεται από τον παράγοντα  $1/\omega$ , καλύπτοντας διηλεκτρικούς μηχανισμούς στην περιοχή των χαμηλών συχνοτήτων. Παρομοίως, στα φάσματα αγωγιμότητας, η συνεισφορά του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής συνάρτησης εξαρτάται από τον παράγοντα  $\omega$ , και γίνεται έτσι επικρατέστερη στις υψηλές συχνότητες. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν για την αναπαράσταση και ερμηνεία των διηλεκτρικών φασμάτων, το πραγματικό και φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης, καθώς και η αγωγιμότητα  $\sigma'(\omega)$ .

### **4.2 Μετρήσεις μετά από 24 ώρες ξήρανση στον αέρα**

Το πραγματικό και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*(\omega)$  ως συνάρτηση της συχνότητας  $f$ , για τις μετρήσεις που ελήφθησαν στο καθαρό και στα μολυσμένα δείγματα, ύστερα από την ξήρανσή τους στον αέρα για 24 ώρες, απεικονίζονται στα σχήματα 1(α) και 1(β), αντίστοιχα. Σε όλα τα φάσματα που θα παρουσιαστούν παρακάτω, εξαιτίας του μεγάλου εύρους τιμών των  $\epsilon'$  και  $\epsilon''$ , χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση τους λογαριθμική κλίμακα.



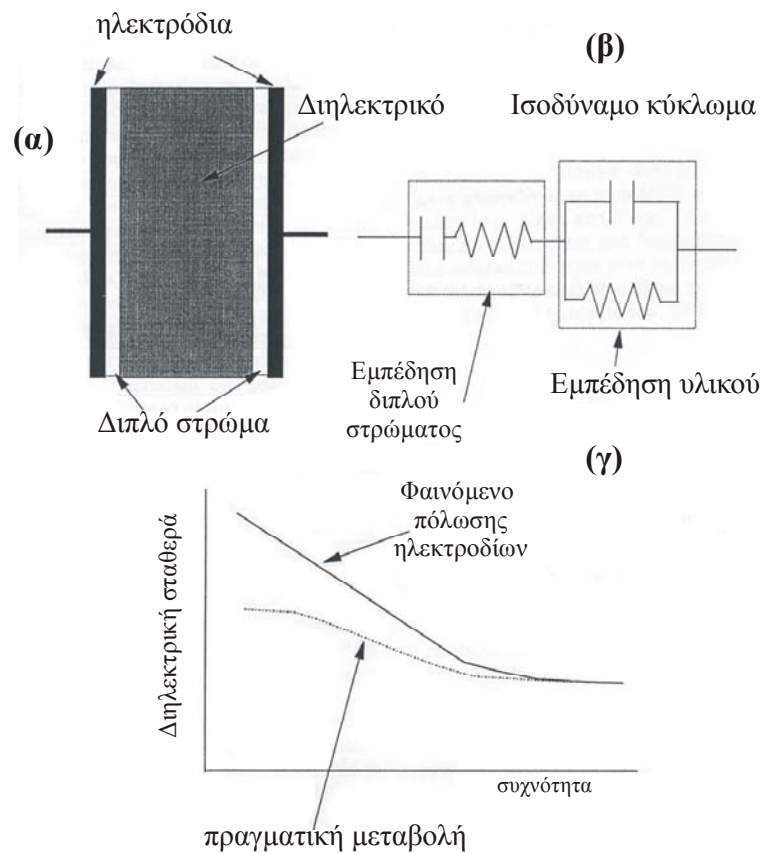
Σχήμα 4.1. Πραγματικό (α) και φανταστικό (β) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$ , ως συνάρτηση της συχνότητας, για τα καθαρά και τα μολυσμένα δείγματα, μετά από 24 ώρες ξήρανση στον αέρα.



Σχήμα 4.2. Μεταβολή της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας για το καθαρό και τα μολυσμένα δείγματα μετά από 24 ώρες ξήρανσης στον αέρα.

Στο όριο των υψηλών συχνοτήτων ( $\sim 10^6$  Hz), η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς ( $\epsilon_{\infty}$ ) κυμαίνεται μεταξύ 10 για το καθαρό δείγμα και 35 για το μολυσμένο με συγκέντρωση διαλύματος 100%. Δεδομένου ότι η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς είναι περίπου 4 για τον καθαρό, στεγνό αμμόλιθο και 80 για το καθαρό νερό στις υψηλές συχνότητες, οι μετρούμενες τιμές αντανακλούν αφενός την επίδραση του νερού στα δείγματα και αφετέρου την επίδραση των διαφορετικών συγκεντρώσεων των διαλυμάτων, θεωρώντας ότι το ποσοστό νερού είναι το ίδιο για όλα τα μετρούμενα δείγματα. Καθώς η συχνότητα ελαττώνεται, τόσο το πραγματικό όσο και το φανταστικό μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης αυξάνεται ραγδαία, αγγίζοντας πολύ μεγάλες τιμές

στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων. Οι υψηλές αυτές τιμές δε μπορούν να αποδοθούν μόνο στο σύστημα πετρώματος-ρευστού, αλλά θα πρέπει να ληφθούν υπόψη και φαινόμενα πόλωσης των ηλεκτροδίων. Συγκεκριμένα, σε στερεά ή υγρά δείγματα που παρουσιάζουν ιοντική αγωγιμότητα, σχηματίζεται το ηλεκτρικό διπλό στρώμα (electrical double layer, EDL) λόγω της συσσώρευσης αντίθετων φορτίων. Ως αποτέλεσμα έχουμε το σχηματισμό ενός λεπτού πυκνωτή σε σειρά συνδεδεμένο με το υπό μελέτη δείγμα. Το διπλό αυτό στρώμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου πολώνεται παρουσία του εναλλασσόμενου ηλεκτρικού πεδίου, συνεισφέροντας έτσι στην ολική μετρούμενη διηλεκτρική σταθερά με μεγάλες τιμές που καλύπτουν την πραγματική τιμή του δείγματος. Το αντίστοιχο ισοδύναμο κύκλωμα και η μεταβολή του  $\epsilon$  απεικονίζονται σχηματικά στο σχήμα 4.3.



Σχήμα 4.3. Σχηματική απεικόνιση του φαινομένου της πόλωσης των ηλεκτροδίων. Η δημιουργία του διπλού στρώματος (α) έχει ως αποτέλεσμα την κάλυψη σε χαμηλές συχνότητες της διηλεκτρικής απόκρισης του υπό μελέτη υλικού (γ). Το ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα απεικονίζεται στο (β).

Αξιοσημείωτη είναι η απουσία εμφανών μηχανισμών αποκατάστασης που εκδηλώνονται ως κορυφές στα φάσματα απωλειών (ε''). Προφανώς, η συνεισφορά του φαινομένου πόλωσης των ηλεκτροδίων καλύπτει την εμφάνιση οποιουδήποτε άλλου μηχανισμού αποκατάστασης στα φάσματα διηλεκτρικών απωλειών.

Η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού νερού στα δείγματα (~10%) έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση υψηλών τιμών αγωγιμότητας (σχήμα 4.2) σε όλο το εύρος των μετρούμενων συχνοτήτων. Η αύξηση ωστόσο της συγκέντρωσης των διαλυμάτων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της αγωγιμότητας που φτάνει έως και 2 περίπου τάξεις μεγέθους για το διάλυμα συγκέντρωσης 100%.

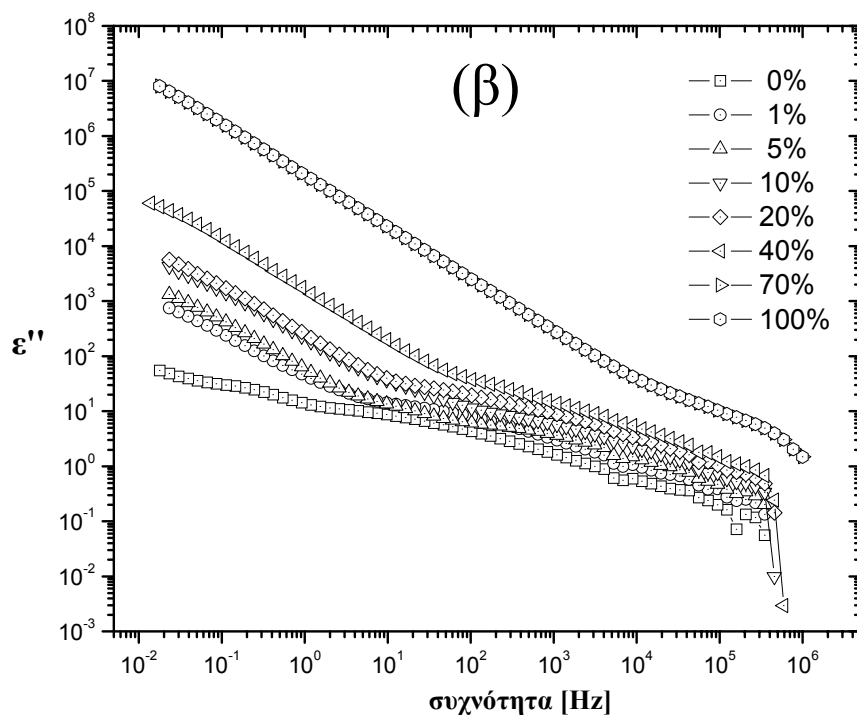
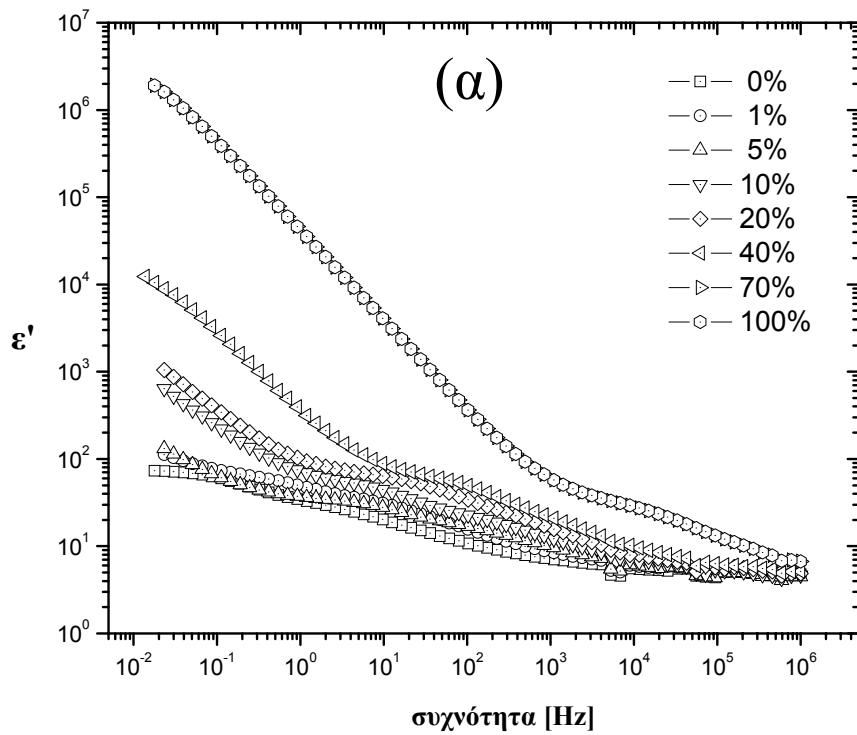
### **4.3 Μετρήσεις μετά από 48 ώρες ξήρανσης στον αέρα.**

Τα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας των μετρούμενων δειγμάτων μετά από 48 ώρες ξήρανσης στον αέρα, απεικονίζονται στα σχήματα 4.4 και 4.5, αντίστοιχα. Εξαιτίας της σημαντικής ελάττωσης του ποσοστού του νερού σε όλα τα δείγματα, η αγωγιμότητα έχει ελαττωθεί τουλάχιστον κατά 3 τάξεις μεγέθους. Η ελάττωση αυτή της ιοντικής αγωγιμότητας αντανακλάται και στις τιμές της διηλεκτρικής σταθεράς, όπου σε χαμηλές συχνότητες παρατηρείται μείωση κατά 2-3 τάξεις μεγέθους. Εξαιτίας δε, αυτής της ελάττωσης αρχίζουν να αναδεικνύονται στη μεσαία περιοχή συχνοτήτων πιθανοί μηχανισμοί αποκατάστασης.

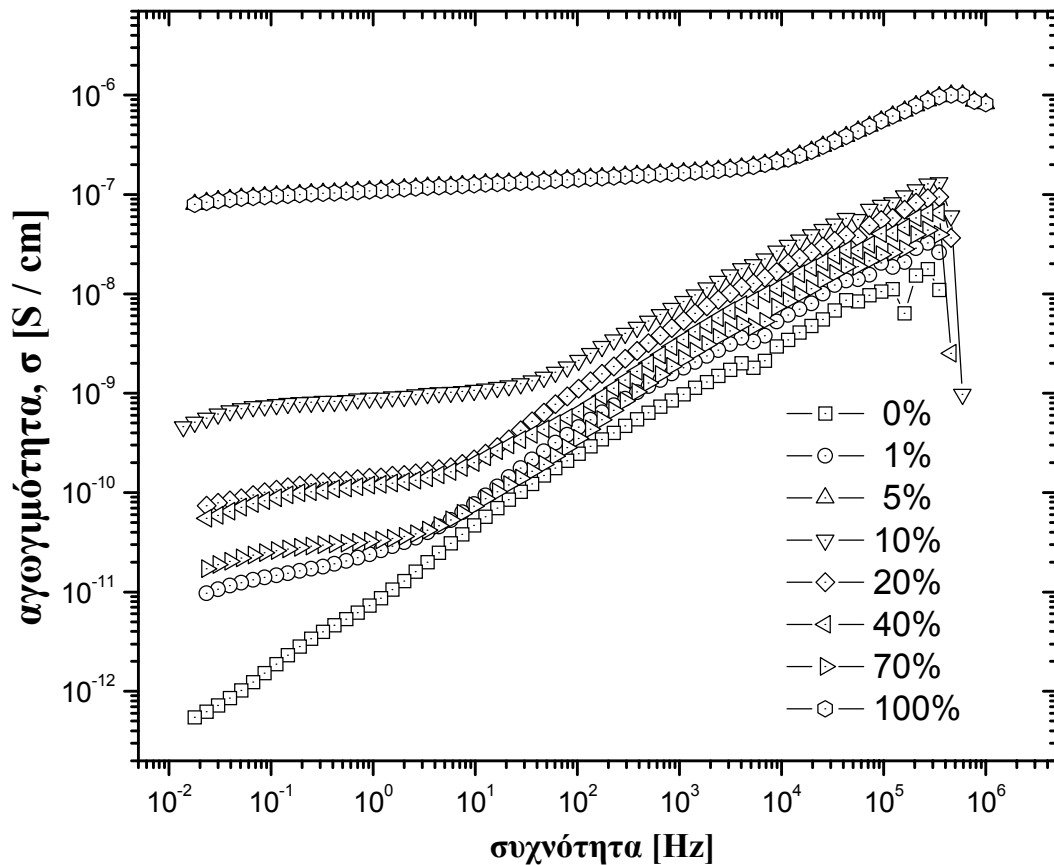
Από τα μέχρι τώρα αποτελέσματα προκύπτει ότι η συνεισφορά του νερού κυριαρχεί στα μετρούμενα φάσματα κάνοντας δύσκολη ή και αδύνατη την εμφάνιση διαφορετικών μηχανισμών αποκατάστασης που θα συσχετίζονται με την αλληλεπίδραση των διαλυμάτων με το πέτρωμα.

Επιπλέον παραμονή των δειγμάτων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον του εργαστηρίου, δεν επέφερε καμία εμφανή τροποποίηση στα μετρούμενα φάσματα, υποδηλώνοντας την επίτευξη μιας κατάστασης ισορροπίας σε ότι αφορά τουλάχιστον το ποσό του νερού στα μολυσμένα δείγματα.

Για την επιπλέον μείωση του ποσοστού υγρασίας στα μολυσμένα δείγματα αυτά θερμάνθηκαν στους 40° C για διάρκεια 24 ωρών. Είναι γνωστό από τη βιβλιογραφία ότι για την ολική απομάκρυνση του νερού από δείγματα πετρωμάτων, θα πρέπει αυτά να θερμανθούν στους 105 °C. Αποφύγαμε ωστόσο να θερμάνουμε τα δείγματα σε τόσο



Σχήμα 4.4. Πραγματικό (α) και φανταστικό (β) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon$ , ως συνάρτηση της συχνότητας, για τα μολυσμένα δείγματα, μετά από 48 ώρες ξήρανσης στον αέρα.



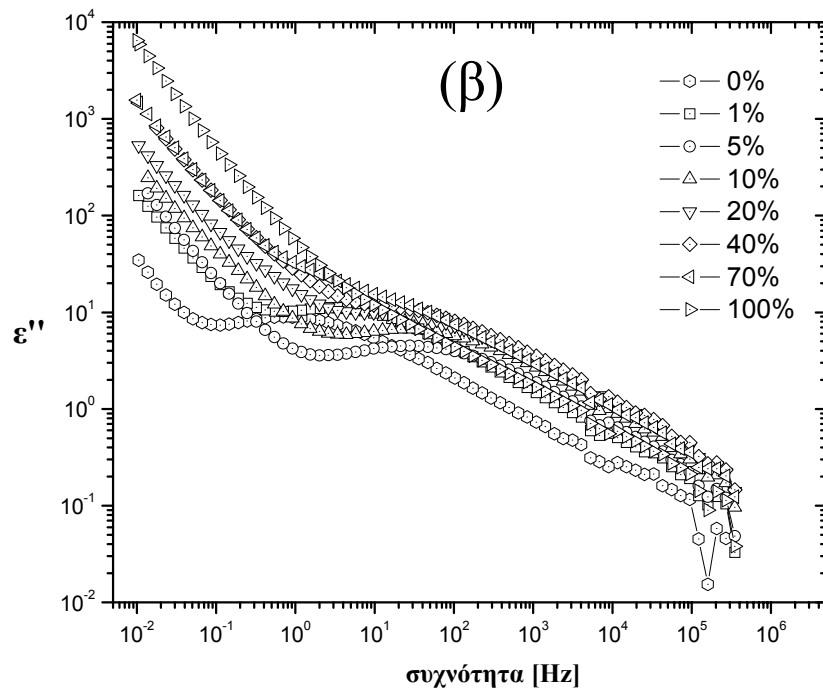
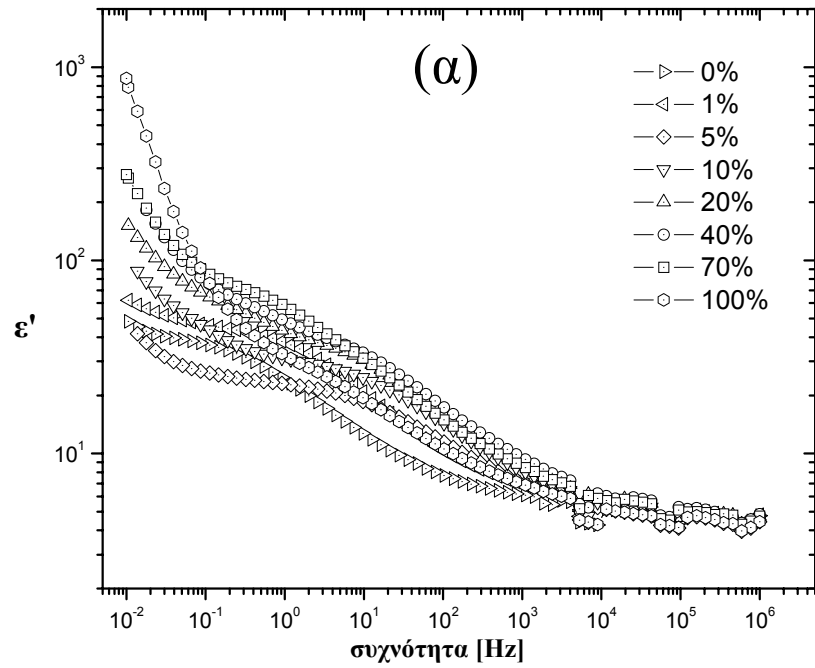
Σχήμα 4.5. Μεταβολή της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας για το καθαρό και τα μολυσμένα δείγματα μετά από 48 ώρες ξήρανσης στον αέρα.

υψηλή θερμοκρασία, εξαιτίας της πιθανής εξάτμισης οργανικών πτητικών ενώσεων που μπορεί να περιέχονται στα μολυσμένα δείγματα.

#### 4.4 Μετρήσεις μετά από ξήρανση στους 40 °C.

Τα φάσματα της διηλεκτρικής συνάρτησης και της αγωγιμότητας μετά από ξήρανση των δειγμάτων στους 40 °C για 24 ώρες, απεικονίζονται στα σχήματα 4.6 και 4.7 αντίστοιχα. Η επιπλέον ελάττωση του νερού στα μετρούμενα δείγματα έχει ως αποτέλεσμα η αγωγιμότητα σε όλο το εύρος των συχνοτήτων να μειωθεί σε σχέση με τα φάσματα των σχημάτων 4.5 και 4.2 για συχνότητες μεταξύ 10 Hz και  $10^6$ Hz, τα





Σχήμα 4.6 .Πραγματικό (α) και φανταστικό (β) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon$ , ως συνάρτηση της συχνότητας, για τα μολυσμένα δείγματα ,ύστερα από ξήρανση στους 40 °C.

φάσματα αλληλεπικαλύπτονται κάνοντας δύσκολο το διαχωρισμό μεταξύ διαφορετικών συγκεντρώσεων. Η γραμμική σχεδόν μεταβολή της αγωγιμότητας για όλα τα μετρούμενα δείγματα στην περιοχή αυτή των συχνοτήτων σε λογαριθμική αναπαράσταση, υποδηλώνει ότι η αγωγιμότητα μπορεί να περιγραφεί με έναν νόμο δυνάμεως. Ο νόμος αυτός που έχει εισαχθεί από τον Jonscher [Jonscher, 1999] και περιγράφει ένα ευρύ φάσμα μετρούμενων υλικών, έχει την ακόλουθη μορφή:

$$\sigma^*(\omega) - \sigma_0 \propto \omega^n \quad (4.1)$$

όπου ο εκθέτης  $n$  είναι η κλίση της ευθείας στο log-log γράφημα και κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1. Στην περίπτωση μας, από τις κλίσεις των γραμμικών περιοχών του σχήματος 4.7, βρήκαμε ότι το  $n$  παίρνει την τιμή 0,57 για το καθαρό δείγμα ενώ κυμαίνεται μεταξύ 0,51 και 0,57 για τα μολυσμένα δείγματα. Η πολύ μικρή αυτή διακύμανση του εκθέτη  $n$ , καθιστά αδύνατο οποιοδήποτε συσχετισμό του με τη μεταβολή των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων.

Στις χαμηλές ωστόσο συχνότητες (κάτω από 10 Hz) τα φάσματα διαφοροποιούνται δίνοντας τιμές της αγωγιμότητας που κυμαίνονται μεταξύ  $2 \times 10^{-13}$  S/cm και  $4 \times 10^{-11}$  S/cm. Η μεταβολή αυτή της αγωγιμότητας μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό ποσό των μολυσματικών ουσιών που εγκαθίστανται στους πόρους του πορώδους υλικού, καθώς επίσης και στο διαφορετικό τύπο του δέσμιου νερού που δεν μπορεί να αποκολληθεί (εξατμιστεί) στη χαμηλή θερμοκρασία των 40 °C.

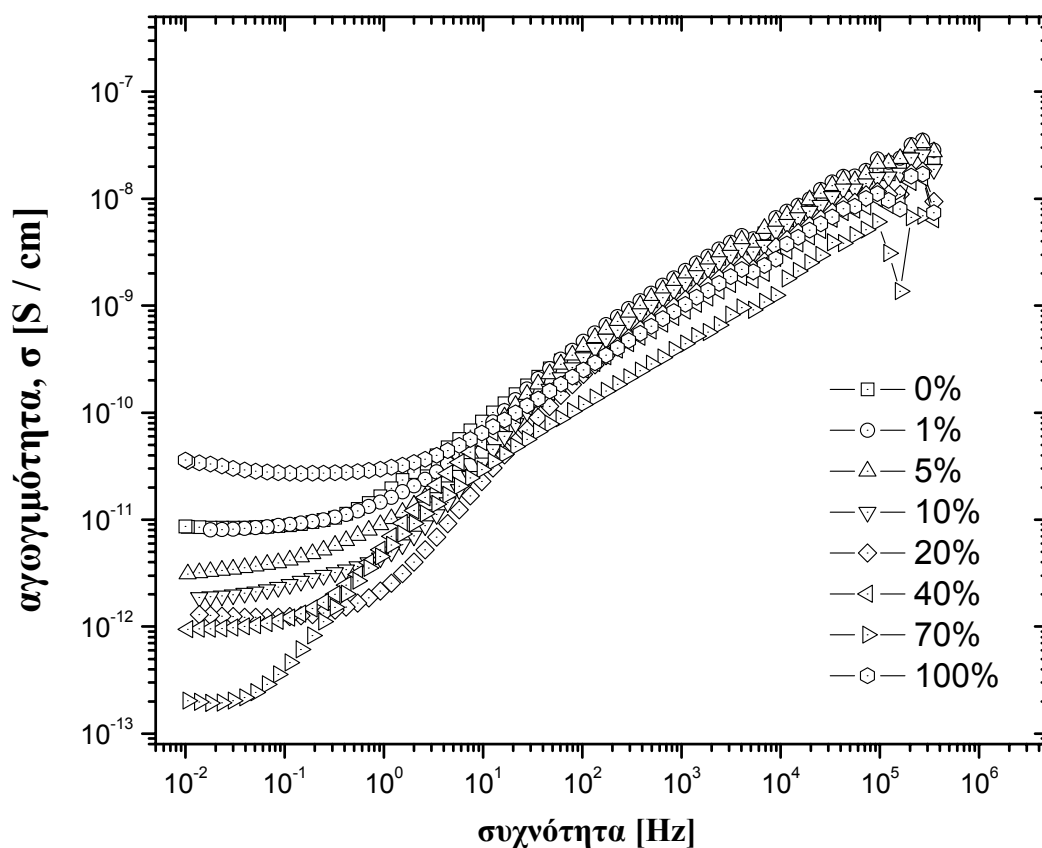
Η τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς στις υψηλές συχνότητες (10<sup>6</sup>Hz) για όλα τα δείγματα είναι περίπου ίση με 4 ( σχήμα 4.6α). Η τιμή αυτή που αντιστοιχεί σε καθαρά και χωρίς υγρασία δείγματα αμμόλιθου [ ], υποδηλώνει την απουσία στα δείγματα, νερού σε ελεύθερη μορφή.

Σε χαμηλότερες συχνότητες, οι τιμές του  $\epsilon'$  για τα μολυσμένα δείγματα διαφοροποιούνται από αυτές του καθαρού δείγματος. Για συχνότητες μικρότερες των 0.1 Hz, το  $\epsilon'$  αυξάνει απότομα ειδικότερα δε, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις διαλύματος. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζεται και στο φανταστικό μέρος του  $\epsilon^*$  (σχήμα 4.6β) και οφείλεται στην αύξηση της αγωγιμότητας εξαιτίας της αύξησης των συγκεντρώσεων, σε συμφωνία με τα φάσματα αγωγιμότητας, του σχήματος 4.7.

Τα διαλύματα με τα διασταλλάζοντα υγρά μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρολυτικά διαλύματα με ιόντα διαφορετικού σθένους και ευκινησίας. Σε χαμηλές

συχνότητες τα ιόντα αυτά μπορούν να κινηθούν συνεισφέροντας σε αύξηση της αγωγιμότητας του συστήματος και επακόλουθη μεταβολή του  $\epsilon^*$ , σύμφωνα με την εξίσωση \_\_\_\_\_.

Κορυφές απωλειών παρατηρούνται γύρω από τα 10Hz (σχήμα 4.7β) που είναι εμφανέστερες στις χαμηλές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Στις υψηλότερες συγκεντρώσεις οι κορυφές αυτές γίνονται λιγότερο εμφανείς γιατί καλύπτονται από την αυξημένη συνεισφορά της αγωγιμότητας. Η θέση των κορυφών αυτών μεταβάλλεται με την αλλαγή της συγκέντρωσης των διαλυμάτων υποδηλώνοντας διαφορετικούς μηχανισμούς αποκατάστασης στο υπό μελέτη σύστημα.



Σχήμα 4.7. Μεταβολή της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας για το καθαρό και τα μολυσμένα δείγματα ύστερα από ξήρανση στους  $40^\circ\text{C}$ .

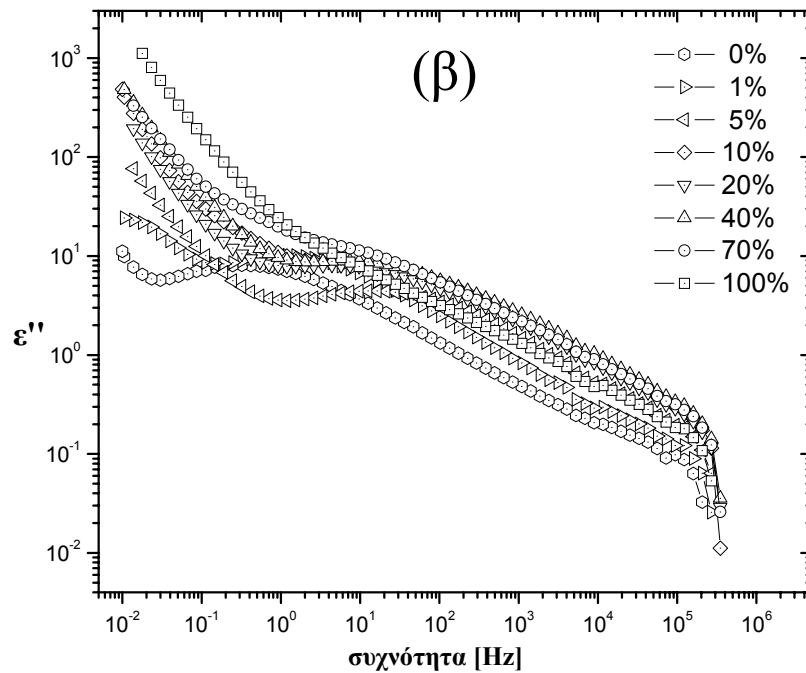
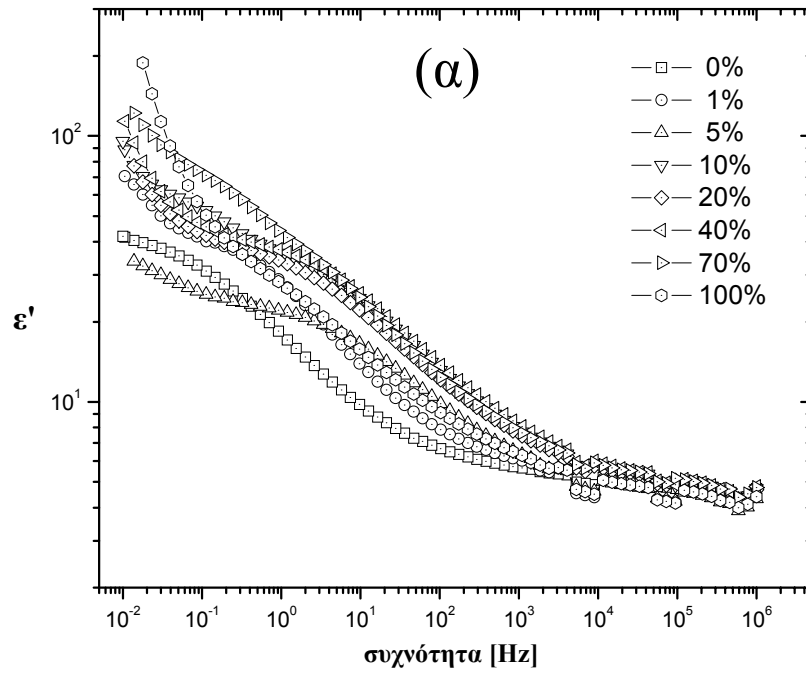
#### 4.5 Μετρήσεις μετά από παρατεταμένη θέρμανση στους 45 °C.

Τα φάσματα διηλεκτρικής συνάρτησης και αγωγιμότητας ύστερα από παρατεταμένη θέρμανση στους 45 °C, απεικονίζονται στα σχήματα 4.8 και 4.9, αντίστοιχα. Τα φάσματα παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά με τα φάσματα των σχημάτων 4.6 και 4.7, επιδεικνύοντας ίδιας μορφής διασπορά σε όλο το εύρος των μετρούμενων συχνοτήτων. Κορυφές απωλειών εμφανίζονται στο φανταστικό μέρος του  $\epsilon^*$ , η θέση των οποίων αλλάζει με την αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ανάλογων μηχανισμών διηλεκτρικής αποκατάστασης με αυτούς που παρατηρήθηκαν στο σχήμα 4.6β.

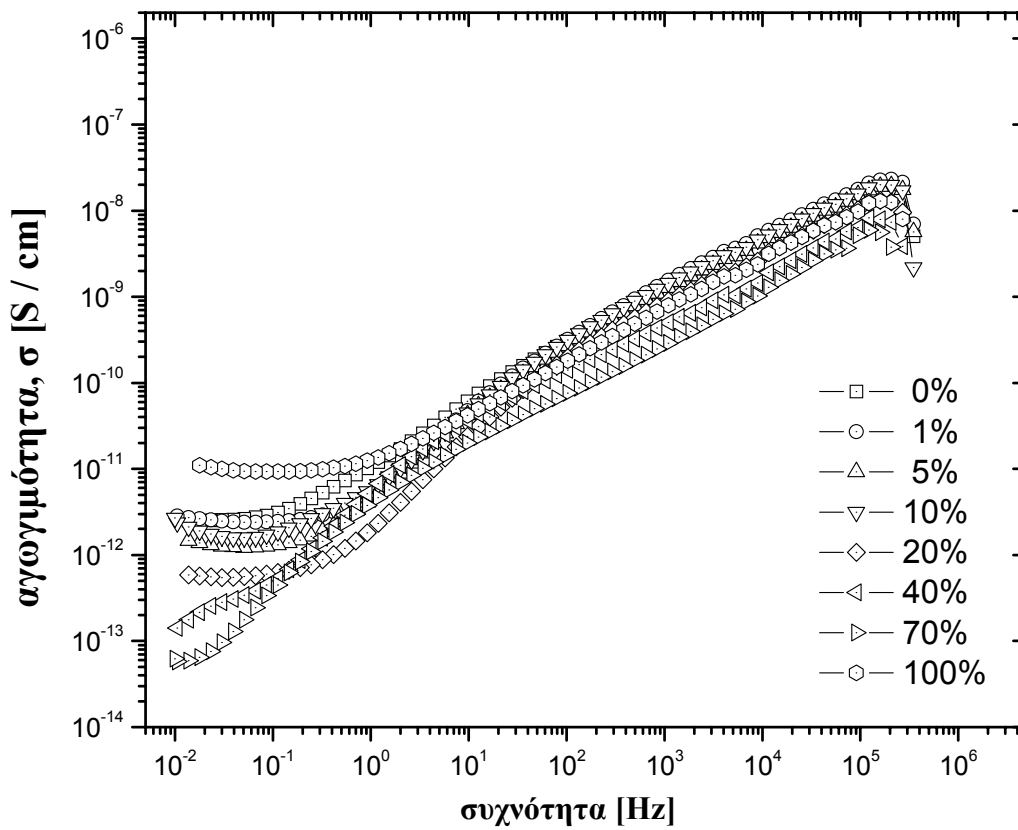
Η επίδραση του νερού σε δείγματα αμμόλιθων κορεσμένα μερικώς με νερό έχει μελετηθεί στην περιοχή συχνοτήτων  $10^{-1}$  -  $10^6$  Hz από τους Lonven et al. και Rusiniak, αλλά δεν παρατηρήθηκαν κορυφές απωλειών [Lonven et al., 2002, Rusiniak, 1998]. Οι παρατηρούμενοι μηχανισμοί αποκατάστασης στην παρούσα εργασία μπορούν να αποδοθούν στην αλληλεπίδραση των διασταλλαζόντων υγρών με το δέσμιο νερό και την στερεά επιφάνεια του δείγματος.

Γενικά, το υπό μελέτη σύστημα είναι ένα πολυσύνθετο σύστημα υγρού-στερεού με αξιοσημείωτη πολυπλοκότητα. Μπορεί να χαρακτηριστεί σαν ένα πολυκρυσταλλικό υλικό με ένα σύστημα πόρων, το οποίο μπορεί να περιέχει νερό σε ελεύθερη ή δέσμια κατάσταση, προσμίξεις και αέρα. Κάθε ένα από αυτά τα στοιχεία συνεισφέρει στις ηλεκτρικές ιδιότητες του υλικού δια μέσου διαφορετικών φυσικών μηχανισμών. Επιπρόσθετα, οι συνεισφορές λόγω ύπαρξης διεπιφανειών στερεού-υγρού και φαινομένων πυρηνοποίησης πρέπει να ληφθούν υπόψη για τον καθορισμό των ηλεκτρικών ιδιοτήτων.

Προηγούμενες έρευνες σε μερικώς γεμάτο ή κορεσμένο με νερό αμμόλιθο παρουσίασαν φαινόμενα πόλωσης τα οποία πιθανώς οφείλονται στις ηλεκτροχημικές αλληλεπιδράσεις της υγρασίας με την επιφάνεια των κόκκων. Η διασπορά η οποία εμφανίζεται σε περιοχές χαμηλής συχνότητας, συνδέεται με την υγρασία που καλύπτει τη στερεή επιφάνεια και δίνει μονοπάτια διάχυσης, υποδεικνύοντας ένα ενδοεπιφανειακό φαινόμενο στερεού – υγρού, παρά ένα φαινόμενο πόλωσης ηλεκτροδίου (Παπαθανασίου και Γραμματικάκης 2000, Nettelblad and Niklasson 1996).



Σχήμα 4.8. Πραγματικό (α) και φανταστικό (β) μέρος της διηλεκτρικής συνάρτησης  $\epsilon^*$ , ως συνάρτηση της συχνότητας, για τα μολυσμένα δείγματα, ύστερα από παρατεταμένη ξήρανση στους  $45^\circ \text{C}$  για 6 ημέρες.



Σχήμα 4.9. Μεταβολή της αγωγιμότητας ως συνάρτηση της συχνότητας για το καθαρό και τα μολυσμένα δείγματα ύστερα από παρατεταμένη ξήρανση στους 45 °C για 6 ημέρες.

Η εξήγηση των υψηλών χρόνων αποκατάστασης είναι ότι τα μόρια νερού εμποδίζονται από το να ακολουθήσουν ένα γρήγορα εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο, εξαιτίας των διαφορετικών δυνάμεων δεσμού με τη στερεά επιφάνεια και την αλληλεπίδραση τους με τα μολύνοντα υλικά. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις μπορούν να παράγουν μεγαλύτερες δομές ή φαινόμενα πυρηνοποίησης που θα απαιτήσουν περισσότερο χρόνο να προσανατολιστούν στη κατεύθυνση του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ**

- Basics of measuring the dielectric properties of materials, Application note 1217-1, Hewlett Packard literature.
- Asami, K., 2002. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, *Prog. Polym. Sci.*, 27, 1617-1659.
- Chelidze T. L. and Gueguen, Y. 1999. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review-I. Theoretical models, *Geophys. J. Int.* Vol. 137, pp. 1-15.
- Chelidze, A., Gueguen Y. and Ruffet, C. 1999. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review-II. Experimental results and interpretation, *Geophys. J. Int.* Vol. 137, pp. 16-34.
- Cole, R.H., 1950. Dielectric relaxation in glycerine, *J. Chem. Phys.* 18, 1417pp.
- Cole, K.S., and Cole, R.H., 1941. Dispersion and absorption in dielectrics, *J. Chem. Phys.* 9, 341-351.
- Davidson, D.W., & Cole, R.H., 1951. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and *n*-propanol, *J. Chem. Phys.* 19, 1484-1490.
- Debye. P. 1945. Polar Molecules. Dover Publications, New York.
- Havriliak, S., & Negami, S., 1966. A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems, *J. Polym. Sci.*, C14, 99-117.
- Jonscher, A. K. 1999 *Dielectric Relaxation in Solids*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. R57-R70.
- Jonscher, A. K. 1983, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press Ltd.
- Kaya, A., 2001. Electrical spectroscopy of kaolin and bentonite slurries, *Turk. J. Engin. Environ. Sci.*, Vol. 25, pp. 345-354.
- Kaya, A. and Fang, H-Y., 1997. Identification of contaminated soils by dielectric constant and electrical conductivity, *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 123 (2), pp. 169-177.

- Kyritsis, A. Siakantari, M. Vassilikou-Dova, A Pissis, P. Varotsos, P., 2000. Dielectric and electrical properties of polycrystalline rocks at various hydration levels, *IEEE Trans. DEI*, Vol. 7, pp. 493-497.
- Louven, I. Nigmatullin, R. Zavidonov, A. Gusev, Y. Manurov, I. Kaumov, Muslimov, S. C R. 2002. Analysis of dielectric relaxation data in water-saturated sands and clays, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 305, pp. 255-260.
- Nettelblad B. and Niklasson, G. 1996. Effects of microgeometry on the permittivity of impregnated porous media, *J. Phys.: Condens. Matter*, Vol. 8, pp. 7049-7058.
- Nover G. Heikamp S. and D. Freund, 2000. Electrical Impedance Spectroscopy Used as a Tool for the Detection of fractures in Rocks Samples Exposed to either Hydrostatic or Triaxial Pressure Conditions, *Natural Hazards*, Vol 21, pp. 317-330.
- Papathanassiou, A. N. and Grammatikakis, J. 2000. Dielectric characterization of the water-matrix interaction in porous materials by thermal depolarization spectroscopy, *Phys. Rev. B*, Vol. 61, pp. 16514-16521.
- Rowe, R. K.. Shang, J. Q, and Y. Xie, 2001. Complex permittivity measurement system for detecting soil contamination, *Can. Geotech. J.*, Vol. 38, pp. 498-506.
- Rusiniak, L. 1998. Dielectric constant of water in a porous rock medium, *Phys. Chem. Earth*, Vol. 23, pp. 1133-1139.
- Shang, J. Q. Ding, W. Rowe, R. K., and L. Josic, 2004. Detecting heavy metal contamination in soil using complex permittivity and artificial neural networks, *Can. Geotech. J.*, Vol. 41, pp. 1054-1067.
- Triantis, D., Anastasiadis, C, Stavrakas I., and F. Vallianatos, 2004. Dielectric characteristics of Marble rocks after the application of various stress modes before fracture, *WSEAS Transactions on Systems*, Vol. 3, pp. 102-107.
- Triantis D., Stavrakas, I. Anastasiadis, C, Vallianatos F, and S. Kershaw, 2004. Dielectric spectroscopy in crustal rocks: examples from Northeastern Sicily (Italy) and the gulf of



Corinth (Greece), *Proceedings 10<sup>th</sup> International Congress of the Geological Society of Greece*, Vol. 4, pp. 493-497.

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Γεωφυσικής και Σεισμολογίας του Τμήματος Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος του ΤΕΙ Κρήτης, κατά το χρονικό διάστημα Φεβρουάριος 2005 – Σεπτέμβριος 2005, υπό την επίβλεψη του επίκ. καθηγητή Βασ. Σάλτα, τον οποίο και ευχαριστώ θερμά για την καθοδήγηση και τη βοήθεια του.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον επίκ. καθηγητή Π. Σουπιό για τη συλλογή των διασταλαζόντων υγρών από τη χωματερή του Φόδελε στο Ηράκλειο, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα διηλεκτρικής φασματοσκοπίας.