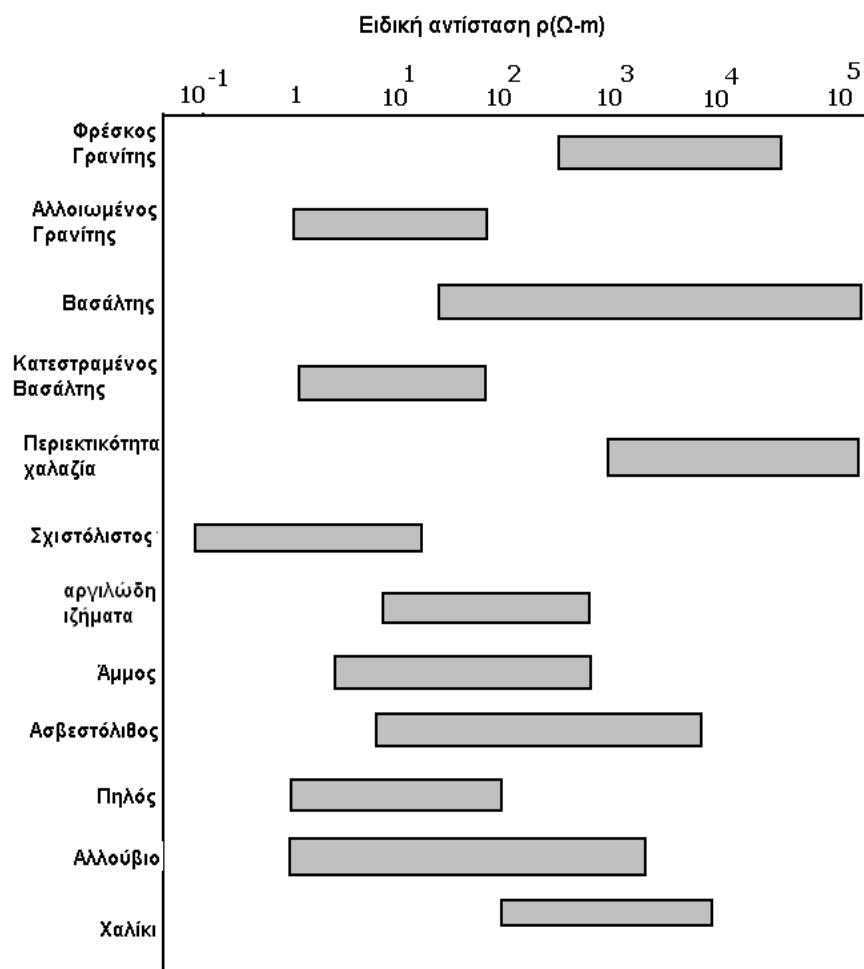


ΗΛΕΚΤΡΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΕΩΥΛΙΚΩΝ
Η μέθοδος της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας
Σημειώσεις

Φ. Βαλλιανάτος
Προκαταρκτική έκδοση, 04/2020

1. Εισαγωγή

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των γεωλικών αποτελούν ένα σημαντικό παράγοντα για την εξερεύνηση των φυσικών διεργασιών στο εσωτερικό της γης. Λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης των ηλεκτρικών και ηλεκτρομαγνητικών η ηλεκτρική απεικόνιση των γεωλογικών δομών έχει γίνει αποφασιστική στην επίλυση πολλών γεωλογικών προβλημάτων σε μια πληθώρα κλιμάκων, από κοντά στην επιφάνεια της Γης έως την βαθύτερη δομή της. Η μελέτη των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των γεωλικών μπορεί να συμβάλλει στην μελέτη της ρύπανσης σε γεωδομές κοντά στην επιφάνεια (Roberts & Lin 1997), όπως επίσης και στην κατανόηση πρόδρομων σεισμικών φαινομένων (Mogi 1985). Πολλές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες όσο αφορά τις διηλεκτρικές ιδιότητες γεωλικών έχουν πραγματοποιηθεί (Howell & Licastro 1961, Knight 1983, Ruffer et al 1991a,b, Glover et al 1994a,b, Chelidze & Gueguen 1999a,b, Lesmes & Morgan 2001). Ένα γεωλικό μπορεί να είναι μονωτής με μια χαμηλή αγωγιμότητα που φθάνει μέχρι την τάξη του 10^{-10} S/m, αλλά με την κατάλληλη παρουσία ρευστού μπορεί να αποκτήσει τιμές αγωγιμότητας που φτάνουν μέχρι την τάξη του 1 S/m. Η ειδική αντίσταση μπορεί να πάρει τιμές μέσα από μια ευρεία περιοχή τιμών (βλέπε σχήμα 1.1). Οι αρχές της φυσικής, της στερεάς κατάστασης, της φυσικής των ανομοιογενών μέσων και της φυσικής και χημείας των επιφανειών, χρησιμοποιούνται για την ερμηνεία των ηλεκτρικών ιδιοτήτων γεωλικών.



Σχήμα 1.1. Τιμές ειδικής αντίστασης σε γεωλικά

2. Η μέθοδος της Διηλεκτρικής Φασματοσκοπίας

2.1 Γενικές αρχές

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 παράσχουν 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) (MacDonald, 1987, Jonscher, 1983).

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 γεωυλικών (διηλεκτρική σταθερά, αγωγιμότητα, ηλεκτρική επιδεκτικότητα) αλλά και στην κατανόηση βασικών – θεμελιακών φυσικών συμπεριφορών κάτω από ειδικές πειραματικές συνθήκες, με πλήθος εφαρμογών στις γεωεπιστήμες.

Η δυνατότητα μεταβολών στο περιβάλλον των μετρήσεων, πέρα από μια πολύ ευρεία ζώνη συχνότητας, με τις παραμέτρους (θερμοκρασία, πίεση και υγρασία) σημαίνει ότι μια σειρά ποικίλων διαδικασιών μπορεί να μελετηθεί. Η διηλεκτρική φασματοσκοπία αποκατάστασης αναγνωρίζεται όλο και περισσότερο ως ένα βασικό εργαλείο για τον χαρακτηρισμό των γεωυλικών. 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 μία καινοτόμο μεθοδολογία μελέτης με ένα ευρύ πεδίο εφαρμογών στις γεωεπιστήμες.

Συνοπτικά η μέθοδος της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας έχει τα παρακάτω πλεονεκτήματα :

- η προετοιμασία δειγμάτων είναι σχετικά απλή
- διαφοροποίηση στο μέγεθος και τη μορφή των δειγμάτων που είναι δυνατό να μετρηθούν
- οι όροι μέτρησης μπορούν να ποικίλουν σε ένα ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, υγρασιών, και πιέσεων
- η τεχνική επεκτείνεται σε ευρεία ζώνη συχνοτήτων από mHz έως GHz, επιτρέποντας την διακρίβωση διαφορετικών διαδικασιών-μηχανισμών σε ευρύ φάσμα συχνοτήτων.

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 ίσου 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 ΔV 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 ισοτροπικά υλικά, συνδέεται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, μέσω της σχέσης:

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

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού (8.8542×10^{-12} F/m) και χ_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 ισοτροπικά υλικά όπου ισχύει η σχέση 2.3, προκύπτει τελικά ότι:

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

Πίνακας 2.1. Σχετική διηλεκτρική σταθερά διάφορων υλικών.

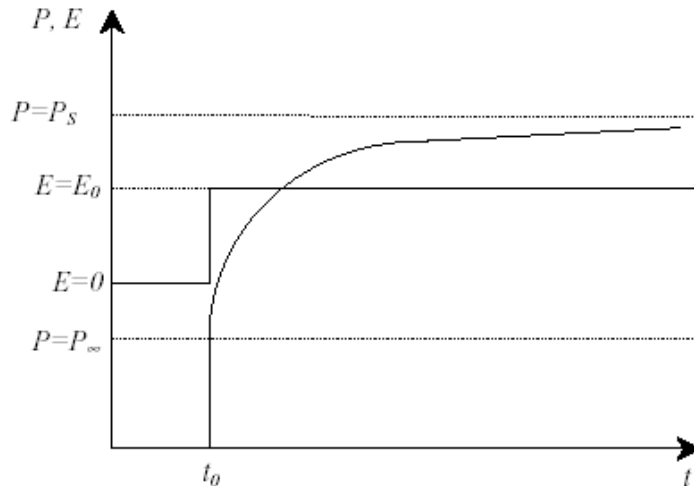
Υλικό	σχετική διηλεκτρική σταθερά
κενό	1 (εξ ορισμού)
αέρας	1.0005
τεφλόν	2
χαρτί	3
λάστιχο	7
μεθυλική αλκοόλη	30
νερό	80
τιτανικό βάριο	1200

όπου η σταθερά $\epsilon_r = 1 + \chi_e$ 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:

$$\mathbf{J} = \sigma \cdot \mathbf{E} + \epsilon_0 \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{\partial \mathbf{P}}{\partial t}$$

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_∞ αναπαριστά την πόλωση που προκαλείται εξαιτίας των γρήγορων μηχανισμών και το P_s την ολική πόλωση του υλικού, ύστερα από τη διέλευση άπειρου χρόνου.

Στο σχήμα 2.1, η P_∞ αντιπροσωπεύει την πόλωση που οφείλεται στους γρήγορους μηχανισμούς και η P_s είναι η ολική πόλωση κόρου του υλικού (μετά από έναν άπειρο χρόνο). Επομένως, η πόλωση οποιαδήποτε στιγμή μετά από $t=t_0$ μπορεί να γραφτεί ως:

$$P(t) = P_\infty + (P_s - P_\infty) \cdot g(t - t_0) \quad \text{για } t \geq t_0 \quad (2.6)$$

όπου $g(t)$ είναι μια μονότονη αύξουσα συνάρτηση που ικανοποιεί την ακόλουθη συνθήκη:

$$g(t) = 0 \quad \text{αν } t \leq t_0$$

$$g(t) = 1 \quad \text{αν } t \rightarrow \infty$$

$$g(t) \geq 0 \quad \frac{dg}{dt} \geq 0 \quad \text{αν } t \geq t_0$$

Με αντικατάσταση των εξισώσεων (2.3) και (2.4) σε κάθε όρο πόλωσης της εξίσωσης (2.6), η συνολική πόλωση που οφείλεται σε ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο E_0 μπορεί να εκφραστεί ως:

$$P(t) = \{\epsilon_0(\epsilon_\infty - 1) + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cdot g(t - t_0)\} \cdot E_0 \quad (2.7)$$

όπου ϵ_s και ϵ_∞ είναι η στατική και η υψηλής συχνότητας σχετική διηλεκτρική σταθερά του υλικού αντίστοιχα. Η εξίσωση (2.7) μπορεί να επεκταθεί και να λάβει την ακόλουθη έκφραση:

$$P(t) = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1) \cdot E(t) + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \tau) \cdot E(\tau) d\tau \quad (2.8)$$

όπου $f(t)$ είναι μια μονότονη φθίνουσα συνάρτηση γνωστή ως συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης. Το πρώτο μέρος της σχέσης (2.8) αντιστοιχεί στις γρήγορες διαδικασίες πόλωσης στο υλικό. Με το συνδυασμό των εξισώσεων για την ολική πυκνότητα ρεύματος εξαιτίας του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου και της (2.8), η συνολική πυκνότητα ρεύματος $J(t)$ λόγω ενός σταθερού ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να γραφτεί ως εξής,

$$J(t) = \sigma \cdot E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) \quad (2.9)$$

Σύμφωνα με την σχέση (2.9), η συνολική πυκνότητα ρεύματος περιλαμβάνει τρία συστατικά:

- 1) Τον όρο $\sigma \cdot E(t)$ που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω της αγωγιμότητας του υλικού.
- 2) Τον όρο $\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_\infty \cdot \delta(t) \cdot E(t)$ που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω των γρήγορων διαδικασιών πόλωσης.
- 3) Τον όρο $\varepsilon_0 \cdot f(t) \cdot E(t)$ που αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος λόγω των αργών διαδικασιών πόλωσης.

Επιπλέον, κάποιος μπορεί να δει ότι στο χρονικό πεδίο, η συμπεριφορά του διηλεκτρικού υλικού χαρακτηρίζεται από την αγωγιμότητα σ , τη διηλεκτρική σταθερά που αντιστοιχεί στις υψηλές συχνότητες ε_∞ και από τη συνάρτηση της διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$.

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,

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.10)$$

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:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta(\omega)) \quad (2.11)$$

Η παραπάνω εξίσωση μπορεί να γραφτεί ως

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) \cos(\omega t) + \vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) \sin(\omega t) \quad (2.12)$$

Εισάγοντας

$$\vec{D}_0 \cos(\delta(\omega)) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.13)$$

$$\vec{D}_0 \sin(\delta(\omega)) = \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.14)$$

η ηλεκτρική μετατόπιση μπορεί να εκφραστεί ως

$$\vec{D}(t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}_0 \sin(\omega t) \quad (2.15)$$

με μετατόπιση φάσης, που θα δίνεται από τη σχέση:

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (2.16)$$

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:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.17)$$

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

$$\hat{\vec{E}}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) + i\vec{E}_0 \sin(\omega t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.18), \text{ και}$$

$$\hat{\vec{D}}(t) = \vec{D}_0 \cos(\omega t - \delta) + i\vec{D}_0 \sin(\omega t - \delta) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.19)$$

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

$$\hat{\vec{D}}(t) = \varepsilon(\omega) \cdot \varepsilon_0 \cdot \hat{\vec{E}}(t) \quad (2.20)$$

Το πραγματικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ($\varepsilon'(\omega)$) είναι ένα μέτρο του κατά πόσο 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 πόσο 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 2.16) 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.

Η διηλεκτρική απόκριση σε πεδίο συχνοτήτων –γενικευμένες εκφράσεις

Το χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο $E(t)$ μπορεί να γραφτεί ως ακολούθως:

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.21)$$

Το πραγματικό μέρος αυτής της συνάρτησης αντιπροσωπεύει το φυσικό ηλεκτρικό πεδίο. Κάνοντας τις ίδιες υποθέσεις, που κάναμε για να παραγάγουμε την διηλεκτρική μετατόπιση $D(t)$ στην απόκριση του χρονικού πεδίου, η διηλεκτρική μετατόπιση $D(t)$ μπορεί να εκφραστεί στην ακόλουθη μορφή:

$$D(t) = \varepsilon_0 \left\{ \varepsilon_\infty + \int_0^\infty f(t) \cdot \exp(-j\omega t) dt \right\} E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.22)$$

ο όρος $\int_0^\infty f(t) \cdot \exp(-j\omega t) dt$ είναι ισοδύναμος με το μετασχηματισμό κατά Fourier της συνάρτησης $f(t)$, ο

οποίος ορίζεται ως η εξαρτώμενη από την συχνότητα μιγαδική διηλεκτρική επιδεκτικότητα $\chi(\omega)$.

Συγκεκριμένα:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} f(t) \cdot \exp(-j\omega t) dt$$

όπου $\chi'(\omega)$ και $\chi''(\omega)$ είναι πραγματικό και φανταστικό μέρος της σύνθετης μιγαδικής επιδεκτικότητας αντίστοιχα. Με βάση τα ανωτέρω η σχέση (2.22) γράφεται:

$$D(t) = \varepsilon_0 \{ \varepsilon_{\infty} + \chi(\omega) \} E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.23)$$

οπότε στο πεδίο συχνοτήτων η πυκνότητα ρεύματος $J(\omega)$ σε ένα διηλεκτρικό υλικό που οφείλει την ύπαρξή του σ' ένα εξωτερικό εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο $E(\omega)$ μπορεί να γραφτεί ως:

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \sigma \cdot E(\omega) + j\omega [\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_{\infty} + \varepsilon_0 \{ \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) \}] E(\omega) = \\ j\omega \varepsilon_0 \left[\varepsilon_{\infty} + \chi'(\omega) - j \left\{ \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} + \chi''(\omega) \right\} \right] E(\omega) &= \quad (2.24) \\ j\omega \varepsilon_0 [\varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)] E(\omega) \end{aligned}$$

όπου

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \chi'(\omega) \quad (2.25), \quad \text{και}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega} + \chi''(\omega) \quad (2.26)$$

είναι το πραγματικό μέρος και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς αντίστοιχα, η οποία εκφράζεται ως: $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j\varepsilon''(\omega)$.

Η $\varepsilon'(\omega)$ και $\varepsilon''(\omega)$ αντιπροσωπεύουν τα συστατικά της χωρητικής και της ωμικής συμπεριφοράς αντίστοιχα στη συνολική πυκνότητα του ρεύματος.

Το ρεύμα που οφείλεται σε ωμικές συμπεριφορές ηλεκτρικό πεδίο, συνδέεται με τις απώλειες στο υλικό.

Ο όρος $\frac{\sigma}{\varepsilon_0 \cdot \omega}$ σχετίζεται με τις ωμικές απώλειες, λόγω της ελεύθερης μετακίνησης φορτίων στο υλικό.

Ο όρος $\chi''(\omega)$ του φανταστικού μέρους της μιγαδικής επιδεκτικότητας του ρεύματος αντιστοιχεί στις διηλεκτρικές απώλειες του μέσου, οι οποίες σχετίζονται με τα δέσμια φορτία λόγω της αδράνειας των, όταν επιταχύνονται από το χρονικά μεταβαλλόμενο ηλεκτρικό πεδίο.

Στο πεδίο συχνοτήτων η αγωγιμότητα σ , η υψηλής συχνότητας διηλεκτρική σταθερά ε_{∞} και η μιγαδική ηλεκτρική επιδεκτικότητα $\chi^*(\omega)$ χαρακτηρίζουν τη διηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού.

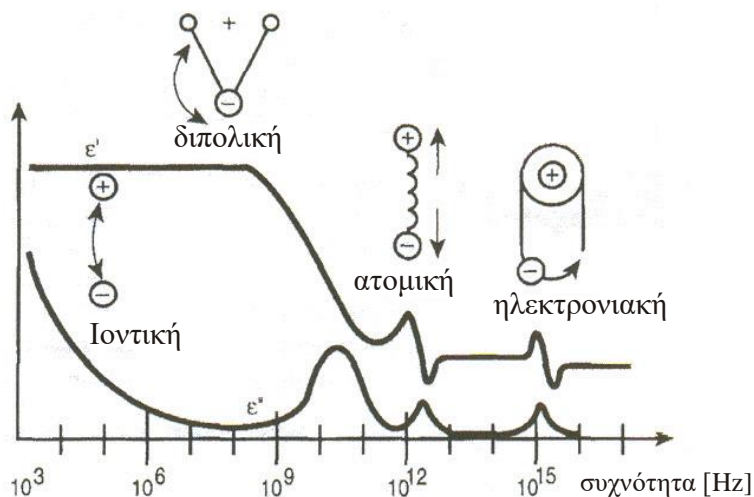
Δύο βασικές διαφορετικές προσεγγίσεις μπορούν μέσω αναλυτικών συναρτήσεων, να περιγράψουν τη διηλεκτρική απόκριση, όπως ευρέως χρησιμοποιούνται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Η μια από αυτές τις προσεγγίσεις, αποκαλείται συναρτησιακή προσέγγιση όπου συνδυάζεται μια αναλυτική έκφραση της διηλεκτρικής απόκρισης σε συνάρτηση με τον χρόνο ή τη συχνότητα με την επιλογή των κατάλληλων συντελεστών της ανωτέρω έκφρασης (Jonscher, 1983).

Στην άλλη προσέγγιση, η οποία καλείται προσέγγιση ισοδύναμου κυκλώματος, η συμπεριφορά των διηλεκτρικών περιγράφεται μέσω των ισοδύναμων κυκλωμάτων RC (MacDonald, 1987)..

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




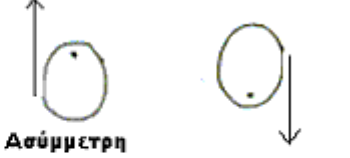
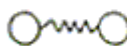
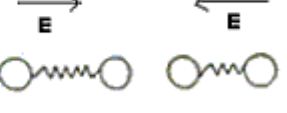

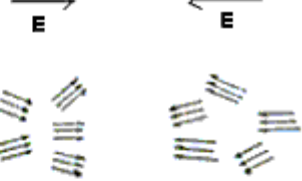
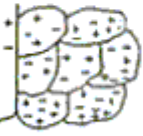
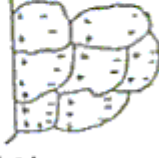
Σχήμα 2.2. Απόκριση στο πεδίο συχνοτήτων των διαφόρων μηχανισμών αποκατάστασης.

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 προσανατολισίμη πόλωση. Στο σχήμα 2.2

απεικονίζονται σχηματικά οι συνεισφορές στην διηλεκτρική σταθερά (πραγματικό και φανταστικό μέρος) των διαφόρων μηχανισμών πόλωσης, ως συνάρτηση της συχνότητας.

Στο σχήμα 2.2 περιγράφονται οι μηχανισμοί πόλωσης που αναπτύσσονται στα διηλεκτρικά υλικά

Απουσία εξωτερικού πεδίου	Παρουσία εξωτερικού πεδίου
<p>Άτομο</p>  <p>Πυρήνας Ηλεκτρονικό νέφος</p>	 <p>Δύσμετρη κατανομή Δύσμετρη κατανομή</p> <p>(α)</p>
<p>Ιοντική ένωση</p>  <p>Κανονική ενδοατομική απόσταση</p>	 <p>Μεταβολή της ενδοατομικής αποκατάστασης ανάλογα με τη φορά του πεδίου</p> <p>(β)</p>
<p>Διπολικά μόρια</p>  <p>Τυχαίος προσανατολισμός των διπόλων</p>	 <p>Ο προσανατολισμός των διπόλων εξαρτάται από τη διεύθυνση του εξωτερικού πεδίου</p> <p>(γ)</p>
<p>Διεπιφανειακά φορτία</p>  <p>Τυχαία θέση των φορτίων απουσία εξωτερικού πεδίου</p>	 <p>Αλλαγή θέσης των φορτίων λόγω επίδρασης εξωτερικού πεδίου</p> <p>(δ)</p>

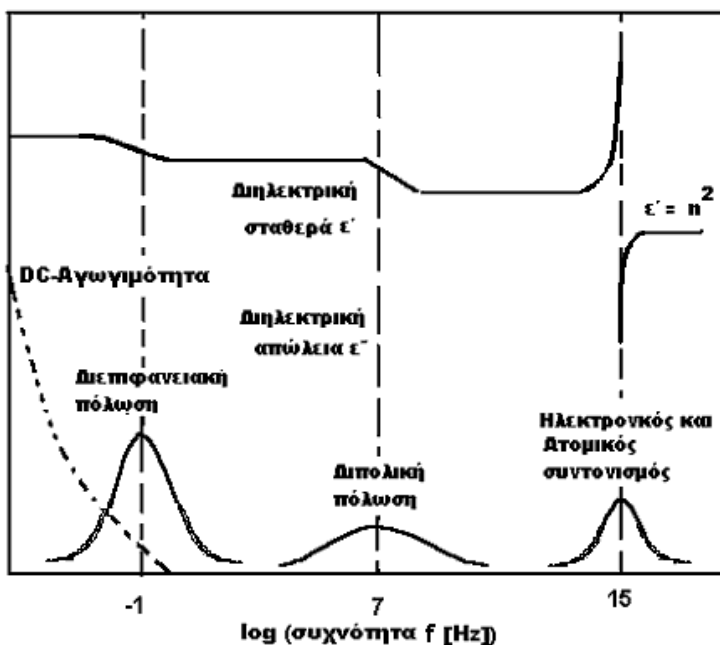
Σχήμα 2. 3. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών α) ηλεκτρονική, β) ιοντική, γ) προσανατολισμού, δ) διεπιφανειακή.

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 ηλεκτρονιακό 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.

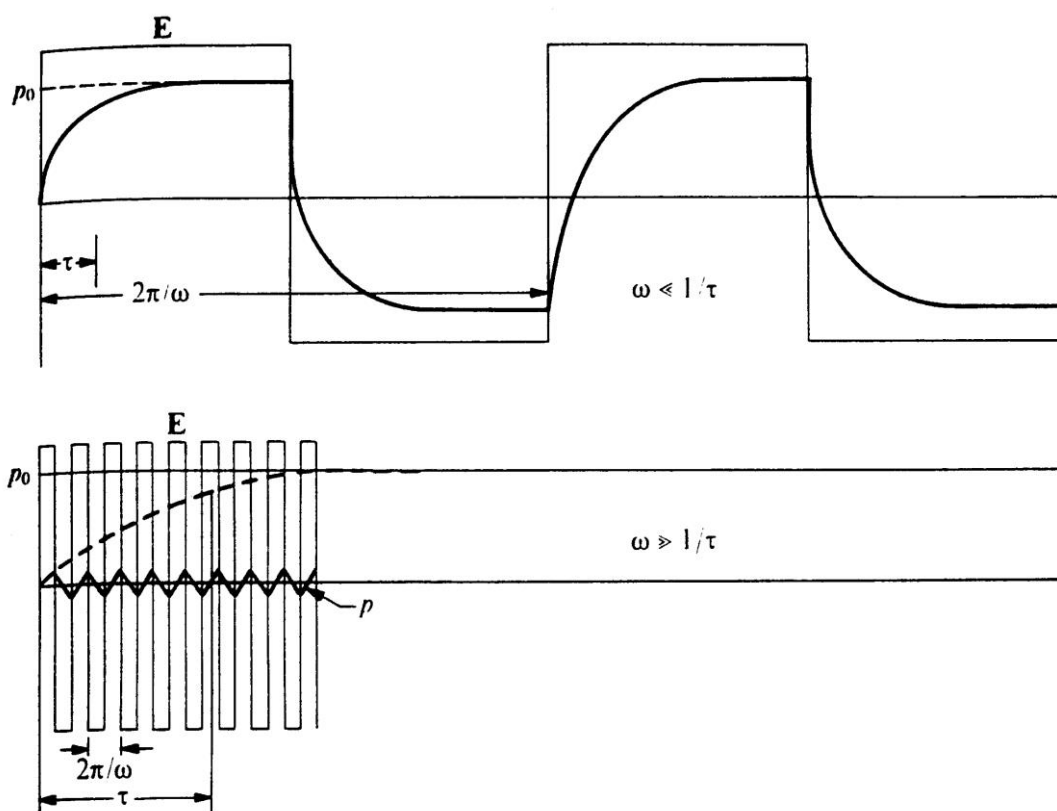


Σχήμα 2.4 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης

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 σε κατάσταση ισορροπίας και είναι ένα μέτρο της κινητικότητας των μορίων στο υλικό (σχήμα 2.5).

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

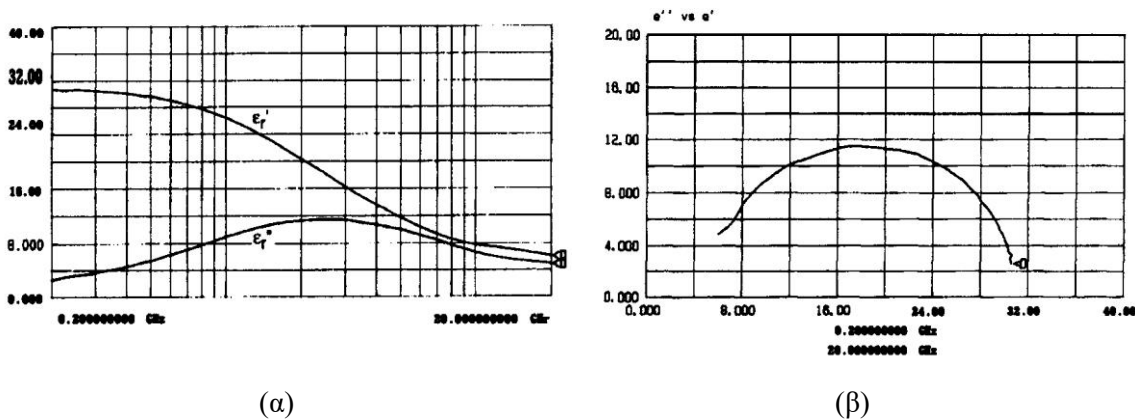


Σχήμα 2.5. Εξάρτηση της πόλωσης ενός υλικού από τη συχνότητα ω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου.

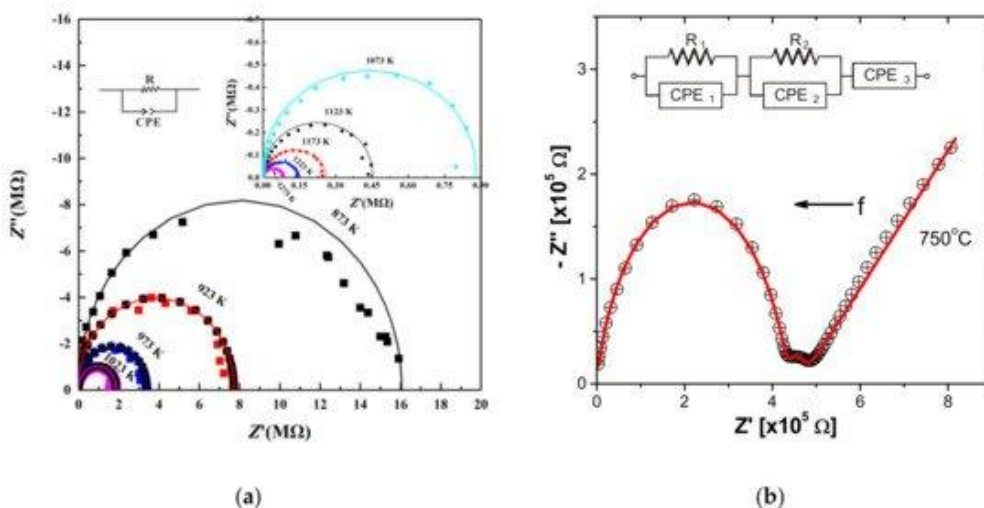
να προσεγγίζουν εκθετικά με το χρόνο την τελική κατάσταση της πόλωσης εκ προσανατολισμού. Όταν το πεδίο παύει να εφαρμόζεται, η διαδικασία αντιστρέφεται και η τυχαία κατανομή επανακάτается με τον ίδιο χρόνο αποκατάστασης.

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 (ϵ_r'') είναι ανάλογο της συχνότητας. Καθώς η συχνότητα αυξάνεται το ϵ_r'' συνεχίζει να αυξάνει αλλά το πραγματικό μέρος (ϵ_r')

αρχίζει να μειώνεται εξαιτίας της καθυστέρησης φάσης μεταξύ της ευθυγράμμισης των δίπολων και του ηλεκτρικού πεδίου. Για συχνότητες μεγαλύτερες της συχνότητας αποκατάστασης τόσο το ϵ_r'' όσο και το ϵ_r' ελαττώνονται καθώς το ηλεκτρικό πεδίο είναι πολύ γρήγορο για να επηρεάσει τη περιστροφή του δίπολου και η προσανατολισμένη πόλωση εξαφανίζεται (σχήμα 2.6α).



Σχήμα 2.6α. Διηλεκτρικές μετρήσεις ισοπροπυλικής αλκοόλης, όπου παρουσιάζεται (α) η προσανατολισιμη πόλωση και (β) το φανταστικό συναρτήσει του πραγματικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς (διάγραμμα Cole-Cole).



2.6β (α) Cole-Cole plots σε Dry olivine aggregates στο ευρος θερμοκρασιών (873–1273 K) και πίεση 2 GPa [52]. (β) Δείγματα Diatomite σε 750 °C, στην περιοχή συχνοτήτων 10^{-2} – 10^6 Hz. [Από «An Overview of the Experimental Studies on the Electrical Conductivity of Major Minerals in the Upper Mantle and Transition Zone» by Lidong Dai, Haiying Hu*, Jianjun Jiang, Wenqing Sun, Heping Li, Mengqi Wang, Filippos Vallianatos and Vassilios Saltas, Materials 2020,13(2), 408].

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 (ϵ_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)

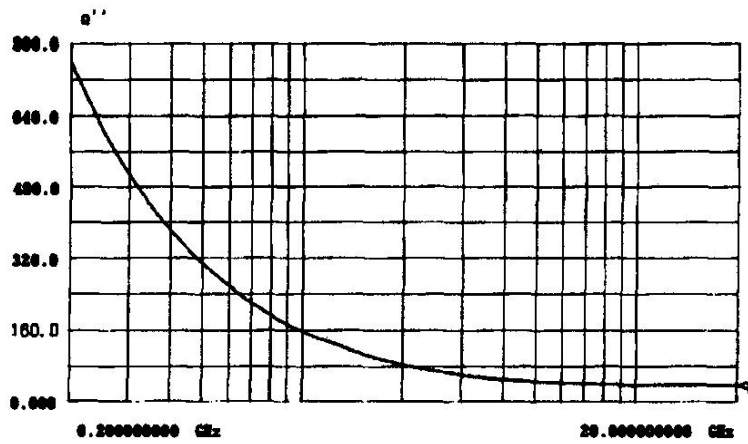
Μεταξύ των διπόλων και των ελεύθερων φορτίων υπάρχει ένα άλλο είδος φορέων φορτίου που χαρακτηρίζονται από το γεγονός ότι βρίσκονται σε εντοπισμένες (πλεγματικές ή ενδοπλεγματικές) θέσεις στις οποίες υφίστανται μικρές θερμικές ταλαντώσεις. Περιστασιακά, υπερβαίνοντας το φράγμα δυναμικού, μπορούν και μεταβαίνουν με άλματα σε γειτονικές θέσεις που βρίσκονται σε απόσταση μιας ή και περισσότερων 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 ϵ_d'' και της αγωγιμότητας σ , μέσω της ακόλουθης σχέσης:

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_d'' + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (2.27)$$

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 2.7).



Σχήμα 2.7. 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 Το πρότυπο Debye για ένα απλό μηχανισμό και κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

Η συνάρτηση της διηλεκτρικής απόκρισης σε χρονικό πεδίο και πεδίο συχνοτήτων του κλασικού προτύπου Debye δίνονται από τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$f(t) = \frac{\Delta\epsilon}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.28)$$

$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.29)$$

όπου τ είναι ο γνωστός διηλεκτρικός χρόνος αποκατάστασης και το $\Delta\epsilon$ είναι η αποκαλούμενη διηλεκτρική ένταση της αποκατάστασης:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty \quad (2.30)$$

όπου ϵ_s είναι η τιμή του πραγματικού μέρους της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς στις πολύ χαμηλές συχνότητες.

Το πρότυπο Debye έχει ισχύ στις περιπτώσεις που τα δίπολα του υλικού στο οποίο συμβαίνουν οι αποκαταστάσεις δεν αλληλεπιδρούν το ένα με το άλλο. Επομένως, η απλή συμπεριφορά Debye δεν ισχύει στα περισσότερα υλικά εκτός από τα πολικά υγρά. Οι εξαρτώμενες από το χρόνο και την

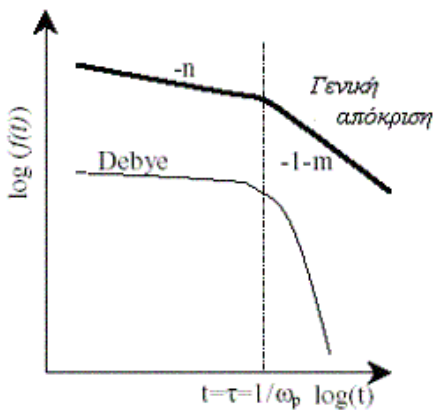
συχνότητα αποκρίσεις του προτύπου Debye παρουσιάζονται στα σχήματα 2.8 και 2.9 αντίστοιχα (Ekanayake 2003).

Οι διηλεκτρικές αποκρίσεις που αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά Debye, μπορούν συνήθως να ερμηνευθούν από την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης. Εδώ, η συνολική απόκριση διαμορφώνεται από την άθροιση πολλών απλών διαδικασιών Debye όπως περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

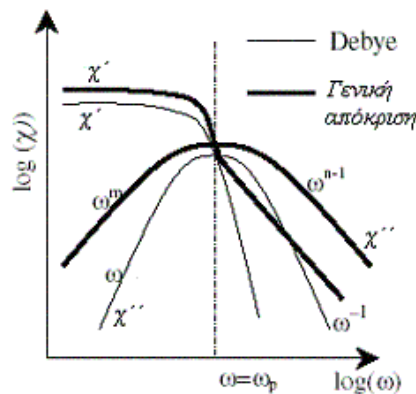
$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.31)$$

όπου η συνάρτηση $g(\tau)$ καθορίζει την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης, η οποία θεωρείται μια εξέχουσα συνάρτηση στις περισσότερες από τις ερμηνείες των διαδικασιών διηλεκτρικής αποκατάστασης. Οι γραφικές απεικονίσεις αυτής της συνάρτησης στο πεδίο συχνοτήτων (κορυφές απωλειών) και στο χρονικό πεδίο παρουσιάζονται στα σχήματα 2.10 και 2.11 (Ekanayake 2003)..

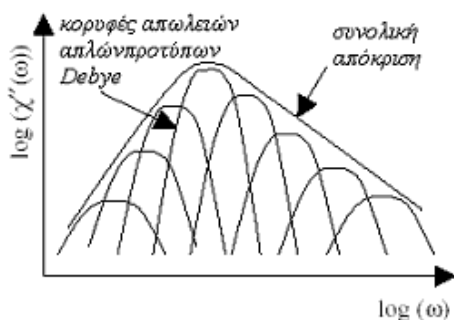
Η φυσική σημασία των κατανεμημένων χρόνων αποκατάστασης στα στερεά υλικά οφείλεται στην ανομοιογένεια των υλικών τα οποία μπορούν να δημιουργήσουν διαφορετικούς τύπους διπόλων με διαφορετικές συμπεριφορές.



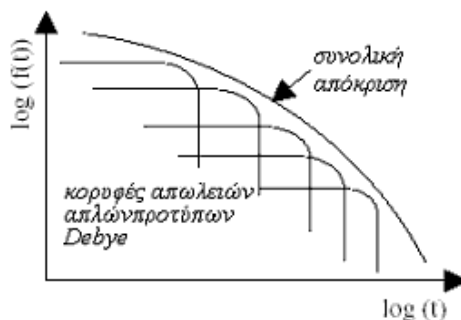
Σχήμα 2.8. Η εξάρτηση της συνάρτησης διηλεκτρικής απόκρισης με το χρόνο



Σχήμα 2.9. Η εξάρτηση της συνάρτησης διηλεκτρικής απόκρισης με τη συχνότητα.



Σχήμα 2.10 Απεικόνιση της $\chi''(\omega)$ για όχι-Debye πρότυπα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης



Σχήμα 2.11 Απεικόνιση της $f(t)$ για όχι-Debye πρότυπα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

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:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (2.32)$$

που μπορεί να διαχωριστεί στο πραγματικό μέρος

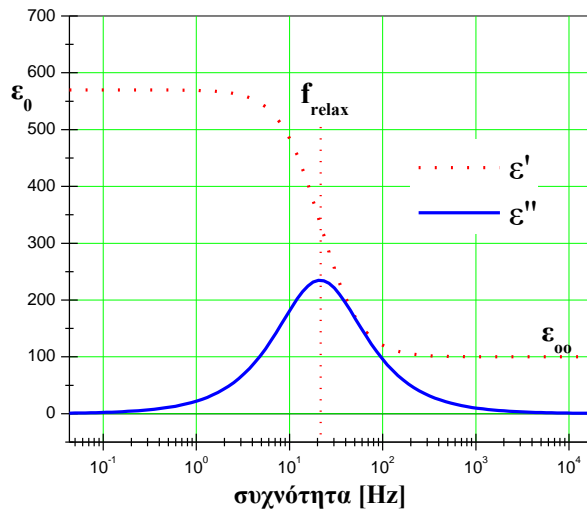
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.33)$$

και στο φανταστικό μέρος

$$\varepsilon''(\omega) = \omega\tau \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.34)$$

Οι παραπάνω εξισώσεις απεικονίζονται στο σχήμα 2.12, 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 ημικύκλιο με διάμετρο $\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ (σχήμα 2.6 α, β).



Σχήμα 2.12. Μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς (πραγματικό και φανταστικό μέρος) στο μοντέλο Debye.

Η γενικευμένη διηλεκτρική απόκριση

Οι εκτεταμένες πειραματικές πληροφορίες οδηγούν στο συμπέρασμα ότι μια καθαρή συμπεριφορά Debye μετά βίας βρίσκεται στη φύση. Οι αποκλίσεις μπορούν να είναι σχετικά μικρές, όπως φαίνεται στο σχήμα (2.13), ή έντονες, όπως στο σχήμα (2.14), ή μπορούν ακόμη και να κινηθούν πιο δραστικά προς μια σχεδόν μη εξαρτώμενη από την συχνότητα.

Εντούτοις, εμφανίζεται να επικρατεί ένας γενικός κανόνας (Jonscher 1999) και οι επικρατούσες μορφές εξάρτησης συχνότητας είναι κλασματικοί νόμοι ισχύος:

$$\chi''(\omega) \propto \omega^m \quad \text{για} \quad \omega \ll \omega_p \quad (2.35)$$

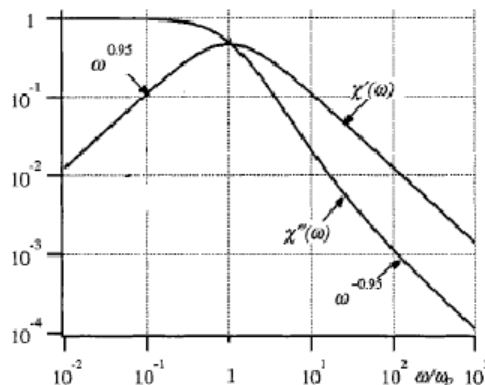
και

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{για} \quad \omega \gg \omega_p \quad (2.36)$$

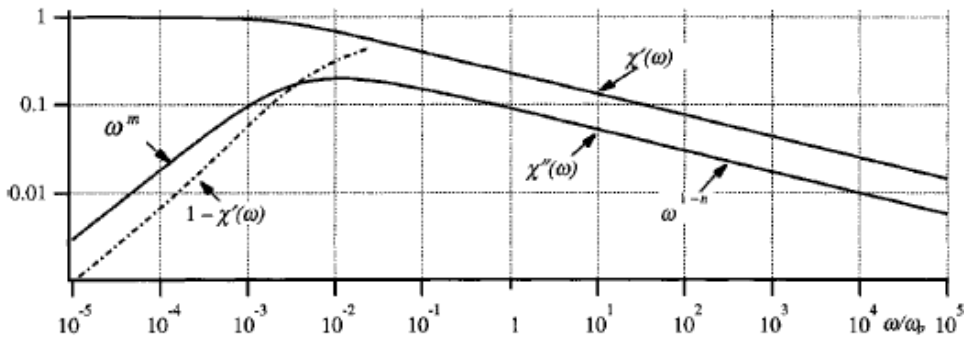
όπου οι εκθέτες m και n λαμβάνουν τιμές μεταξύ 0 έως 1. Η διηλεκτρική διαφορά $\chi(0) - \chi'(\omega)$ κάτω από την κορυφή απώλειας ακολουθεί τη συμπληρωματική σχέση δύναμη-νόμου

$$\chi(0) - \chi'(\omega) = \tan(m\pi/2) \cdot \chi''(\omega) \quad (2.37)$$

που παρουσιάζεται με την διακεκομμένη γραμμή στα σχήματα 2.13 και 2.14.

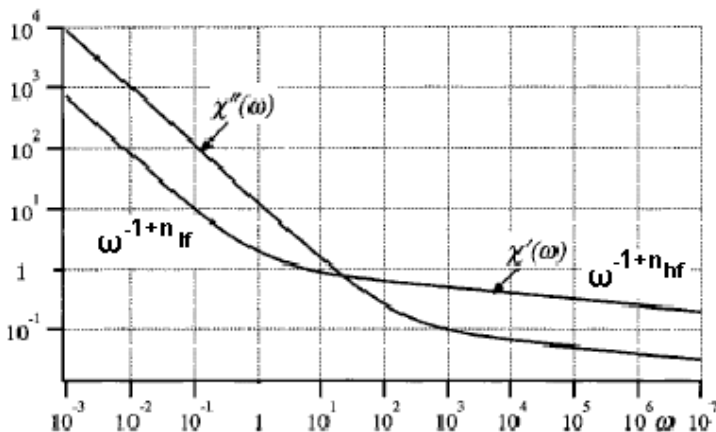


Σχήμα 2.13. Μια απόκριση κοντινή σε αποκαταστάσεις προτύπου Debye (Jonscher 1999).



Σχήμα 2.14. Η γενικευμένη μορφή μιας κορυφής απωλειών με απόκλιση από το πρότυπο Debye με τους αυξανόμενους και μειωμένους κλάδους που ακολουθούν αντίστοιχα τους νόμους δύναμης εκθετών m και $n-1$ (Jonscher 1999.).

Τα υλικά στα οποία η πόλωση εξουσιάζεται από τους αργά κινούμενους φορείς με διαδικασίες hopping, δεν παρουσιάζουν αιχμές απώλειας στην απόκρισή τους, αλλά άντ' αυτού παρουσιάζουν στις υψηλές συχνότητες νόμους δύναμης: $[\chi^*(\omega) \propto (j\omega)^{n-1}]$ με εκθέτες $0,1 < 1-n < 0,3$. Αυτός ο τύπος συμπεριφοράς, που είναι κοινός για τα δίπολα και για τους φορείς στις υψηλές συχνότητες, αναφέρεται ως καθολικής ισχύος διηλεκτρική απόκριση. Τα αντίστοιχα διαγράμματα της εξάρτησης με τη συχνότητα της $\chi'(\omega)$ και της $\chi''(\omega)$ παρουσιάζονται στο σχήμα 2.15.



Σχήμα 2.15. Η διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού στο οποίο οι αργά κινούμενοι φορείς όπως τα ιόντα ή hopping ηλεκτρόνια εξουσιάζουν στη διηλεκτρική απόκριση. Δεν υπάρχει καμία αιχμή απώλειας, δεδομένου ότι καμία διπολική διαδικασία δεν περιλαμβάνεται. Άντ' αυτού το χαμηλής συχνότητας μέρος ακολουθεί έναν άλλο νόμο δύναμης του τύπου της εξίσωσης (2.36) με έναν πολύ μικρότερο εκθέτη n_Hf για το πεδίο πολύ χαμηλών συχνοτήτων (Jonscher 1999).

2.4.2 Εξίσωση Cole-Cole

Η συμπεριφορά των περισσότερων διηλεκτρικών αποκλίνει από το μοντέλο Debye που υποθέτει έναν μόνο χρόνο αποκατάστασης, χαρακτηριστικό του υλικού. Εξαιτίας της ανομοιογένειας και της πολυπλοκότητας των περισσότερων υλικών, η διηλεκτρική τους απόκριση ερμηνεύεται από μία

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

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \frac{g(\ln \tau)}{1 + (i\omega\tau)} d \ln \tau, \text{ με } \int_0^{\infty} g(\ln \tau) d \ln \tau = 1 \quad (2.38)$$

Επειδή η συνάρτηση $g(\tau)$ δεν μπορεί να προκύψει από τα δεδομένα με ακριβές 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:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (2.39)$$

Περιέχει δηλαδή μία επιπλέον εμπειρική παράμετρο, $\alpha \in [0..1]$ που περιγράφει μία συμμετρική κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γύρω από μία κυρίαρχη χρονική σταθερά, τ_0 , οδηγώντας έτσι σε μια πιο διευρυμένη αλλά συμμετρική κορυφή απωλειών. Για $\alpha = 0$, η εξίσωση 2.39 μετατρέπεται στην εξίσωση Debye. Το αντίστοιχο διάγραμμα Cole – Cole θα παριστάνει ένα ημικύκλιο το οποίο έχει στραφεί κατά γωνία $\pi/2$ ως προς τον οριζόντιο άξονα.

2.4.3 Εξίσωση Cole – Davidson

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

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + i\omega\tau)^{\beta}} \quad (2.40)$$

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. Η παράμετρος β , όπως και η παράμετρος α στην εξίσωση Cole – Cole δεν έχουν κάποια ιδιαίτερη φυσική σημασία.

2.4.4 Εξίσωση Havriliak – Negami

Οι παραπάνω εξισώσεις 2.39 και 2.40 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:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (2.41)$$

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

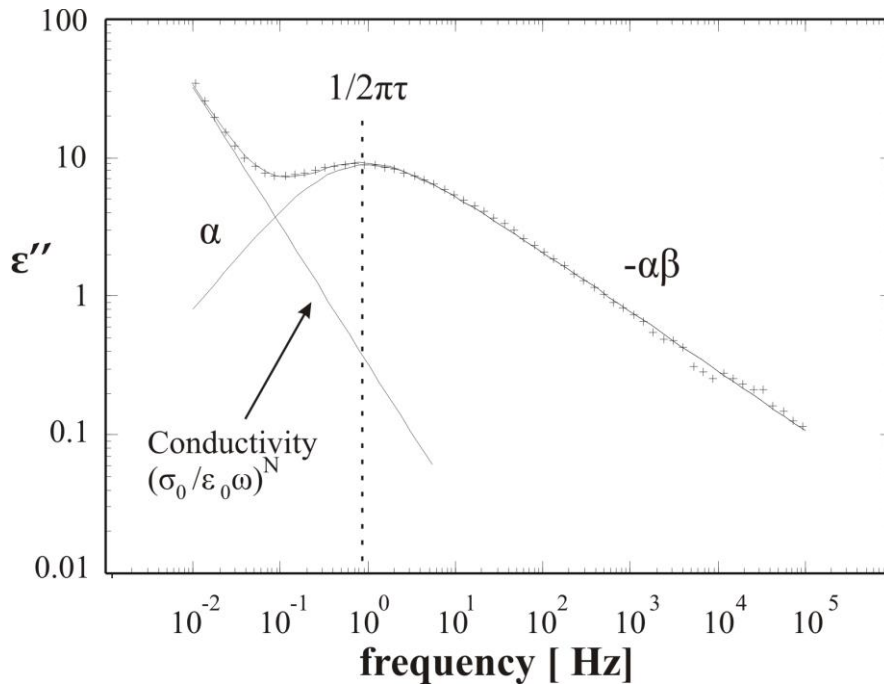
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + r^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\theta) \quad (2.26), \text{ και}$$

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

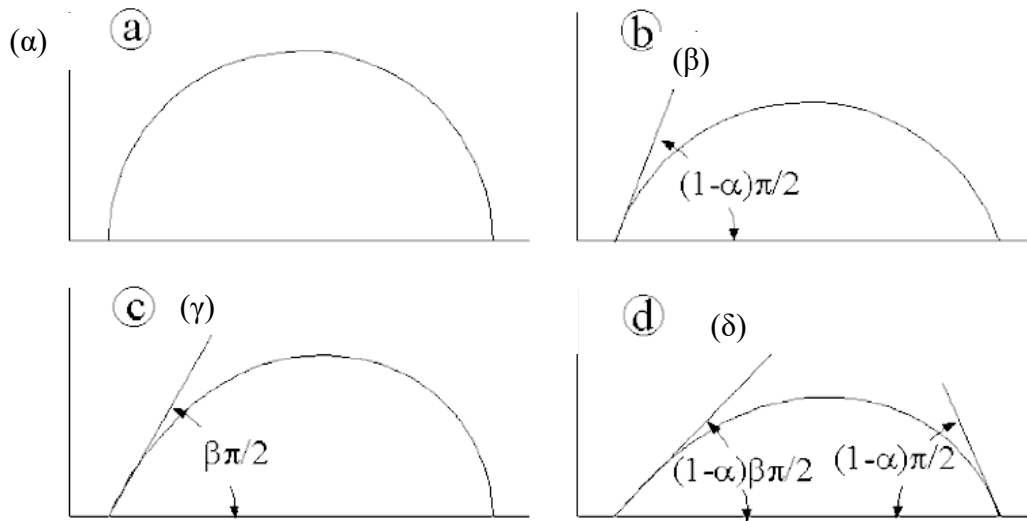
$$r = \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin(\alpha\pi/2) \right]^2 + \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos(\alpha\pi/2) \right]^2 \quad (2.28), \text{ και}$$

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

Η μορφή της καμπύλης της εξίσωσης Havriliak – Negami σε λογαριθμική αναπαράσταση, όπως προέκυψε από την προσαρμογή των δεδομένων μετρήσεων καθαρού ψαμμίτη της παρούσας εργασίας, απεικονίζεται στο σχήμα 2.16.



Σχήμα 2.16 Μεταβολή του φανταστικού μέρους της διηλεκτρικής σταθεράς σε συνάρτηση της συχνότητας για καθαρό δείγμα ψαμμίτη. 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.

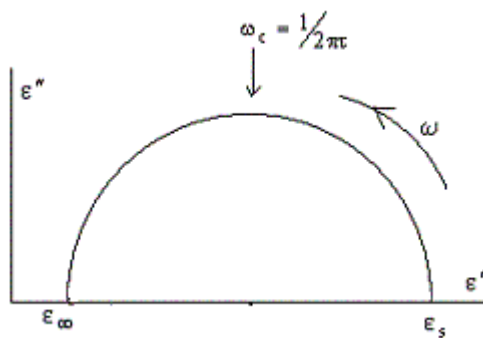


Σχήμα 2.6.

3. Χαρακτηρισμός ετερογενών συστημάτων με την διηλεκτρική φασματοσκοπία

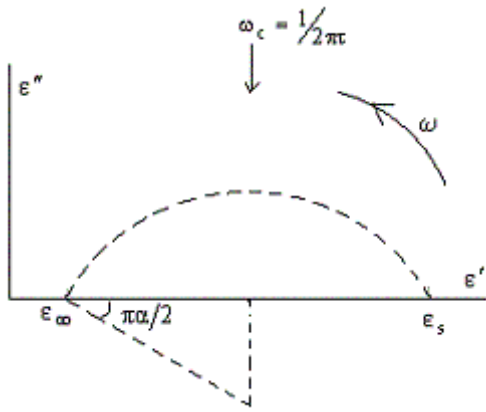
3.1 Το Cole-Cole διάγραμμα.

Για την ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης χρησιμοποιείται επίσης το διάγραμμα σε μιγαδικό επίπεδο ή όπως αλλιώς αποκαλείται Cole-Cole διάγραμμα ή διάγραμμα Argand. Στο Cole-Cole διάγραμμα ο παράγοντας απωλειών ϵ'' (φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς) σχεδιάζεται σε συνάρτηση με το πραγματικό μέρος ϵ' της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς, και είναι ημικύκλιο εάν η διηλεκτρική αποκατάσταση έχει έναν ενιαίο (απλό) χρόνο αποκατάστασης, δηλαδή, αποκαταστάσεις τύπου Debye (Debye 1945). Το ημικύκλιο έχει κέντρο στον άξονα ϵ' , τον οποίο τέμνει στις τιμές ϵ_∞ και ϵ_s , όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3.1. Το Cole-Cole διάγραμμα για αποκαταστάσεις τύπου Debye

Τα Cole-Cole διαγράμματα, εντούτοις, παρεκκλίνουν συχνά από το ημικύκλιο, κάτι που σημαίνει μια κατανομή των χρόνων αποκατάστασης. Στα πραγματικά διηλεκτρικά, η πόλωση είναι το συσσωρευτικό αποτέλεσμα πολλών διαδικασιών αποκατάστασης με διαφορετικούς χρόνους αποκατάστασης. Έτσι αντί της εξίσωσης Debye, μια άλλη εμπειρική έκφραση, χρησιμοποιείται συνήθως η οποία προτάθηκε από τους Cole και Cole (Cole & Cole 1941) και η οποία θα περιγραφεί στην επόμενη παράγραφο. Σύμφωνα με το πρότυπο Cole & Cole, το διάγραμμα του ϵ' με το ϵ'' είναι τόξο με το κέντρο του κάτω από τον ϵ' άξονα. Δηλαδή έχουμε μια συμμετρική κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γύρω από μια κυρίαρχη χρονική σταθερά.



Σχήμα 3. 2. Το Cole-Cole διάγραμμα για αποκαταστάσεις που περιγράφονται από το πρότυπο τύπου Cole και Cole

Επίσης το τόξο στο Cole-Cole διάγραμμα, μπορεί να είναι πιο περίπλοκο (λοξό τόξο). Οι αποκλίσεις από το πρότυπο Cole και Cole διατυπώνονται από τις διάφορες εμπειρικές εξισώσεις που προτείνονται από τους Davidson και Cole (Davidson & Cole 1951) και Havriliak και Negami (Havriliak & Negami 1966) οι οποίες θα συζητηθούν στην επόμενη παράγραφο.

Για μια πολύ ευρεία κατανομή των χρόνων αποκατάστασης δεν υπάρχει καμία κυρίαρχη χαρακτηριστική σταθερά χρόνου, με όλες τις συχνότητες να συμβάλλουν στη διαδικασία της πόλωσης. Η ανεξάρτητη κλίμακας αποκατάσταση φανερώνεται από την εξάρτηση της ϵ' με ένα νόμο $1/f^n$ και από τον μη εξαρτώμενο από την συχνότητα $\tan\delta$ (Hanai 1968).

3. 2 Αναλυτική παρουσίαση των διάφορων προτύπων διηλεκτρικής αποκατάστασης

Στην προηγούμενη παράγραφο έγινε αναφορά σχετική με την απόκλιση που παρουσιάζουν τα υλικά από την κυριαρχία ενός μόνο απλού χρόνου αποκατάστασης (πρότυπο Debye). Αυτές οι αποκλίσεις υποδηλώνουν συμπεριφορές μιας κατανομής των χρόνων αποκατάστασης. Θα ακολουθήσει μια αναλυτική καταγραφή των διάφορων εμπειρικών προτεινόμενων εξισώσεων και θα δοθούν για κάθε περίπτωση οι εξισώσεις της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* καθώς και του πραγματικού και φανταστικού της μέρους, όπως επίσης και η μορφή των Cole-Cole διαγραμμάτων.

Εξίσωση Debye (ενιαίος χρόνος αποκατάστασης): Η έκφραση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι η ακόλουθη:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (3.1)$$

όπου $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ η ένταση της διηλεκτρικής αποκατάστασης και τ μια χαρακτηριστική σταθερά χρόνου. Η χαρακτηριστική συχνότητα $1/2\pi\tau$ είναι ίση συχνότητα f_m της κορυφής του παράγοντα απωλειών ϵ'' . Το πραγματικό και φανταστικό της μέρος παρέχονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.2)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.3)$$

Η γραφική απεικόνιση της ε'' σε συνάρτηση με την ε' (cole-cole διάγραμμα), όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα είναι ημικύκλιο (σχήμα 3.1).

Εξίσωση Cole-Cole: Η έκφραση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι η ακόλουθη:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (3.4)$$

Μεγαλύτερες τιμές του εκθέτη α αντιπροσωπεύουν ευρύτερες συναρτήσεις κατανομής του χρόνου αποκατάστασης. Το α μπορεί έτσι σε γενικές γραμμές να χαρακτηρίσει το βαθμό ετερογένειας του υλικού. Το πραγματικό και φανταστικό της μέρος παρέχονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon [1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2]]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.5), \text{ και}$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon [(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin[\pi(1-\alpha)/2]]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (3.6)$$

Η γραφική απεικόνιση της ε'' σε συνάρτηση με την ε' (cole-cole διάγραμμα), όπως έχει αναφερθεί στην προηγούμενη παράγραφο, είναι συμμετρικό τόξο (σχήμα 2.12). Η γωνία μεταξύ του ε' άξονα και της ευθείας γραμμής που ενώνει κέντρο του τόξου με το σημείο τομής στην τιμή ε_{∞} είναι ίση με $\pi/2$.

Εξίσωση Davidson-Cole: Η έκφραση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι η ακόλουθη:

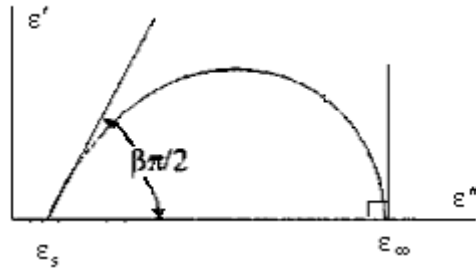
$$\varepsilon^* = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + j\omega\tau)^{\beta}}, \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.7)$$

ενώ το πραγματικό και φανταστικό της μέρος παρέχονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\Theta) \cdot \cos^{\beta} \Theta \quad (3.8)$$

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\Theta) \cdot \cos^{\beta} \Theta \quad (3.9), \quad \text{όπου } \Theta = \tan^{-1}(\omega\tau)$$

Η γραφική απεικόνιση της ε'' σε συνάρτηση με την ε' (cole-cole διάγραμμα), είναι ένα ασύμμετρα στρεβλωμένο ημικυκλικό τόξο (βλέπε σχήμα 3.3)



Σχήμα 3. 3. Το Cole-Cole διάγραμμα για αποκαταστάσεις κατά το πρότυπο Davidson-Cole

Εξίσωση Havriliak-Negami (HN): Η έκφραση της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς είναι η ακόλουθη:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}\right]^\beta}, \quad 0 < \alpha < 1, 0 < \beta < 1 \quad (3.10)$$

όπου τ_0 μια χαρακτηριστική σταθερά χρόνου και α, β παράμετροι με τιμές $0 \leq \alpha < 1, 0 < \beta \leq 1$. Ο εκθέτης α χαρακτηρίζει την ευρύτητα της συμμετρικής κατανομής των χρόνων αποκατάστασης και ο εκθέτης β την ασυμμετρία της κατανομής. Η χαρακτηριστική συχνότητα $f_0 = 1/2\pi\tau_0$ συνδέεται με την συχνότητα κορυφής f_m των διηλεκτρικών απωλειών, μέσω της σχέσης (Alvarez et al 1993):

$$f_m = f_0 \left[\tan\left(\frac{1}{1+\beta} \cdot \frac{\pi}{2}\right) \right]^{1-\alpha} \quad (3.11)$$

Το πραγματικό και φανταστικό της μέρος παρέχονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + r^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\theta) \quad (3.12)$$

και

$$\varepsilon'' = r^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\theta) \quad (3.13)$$

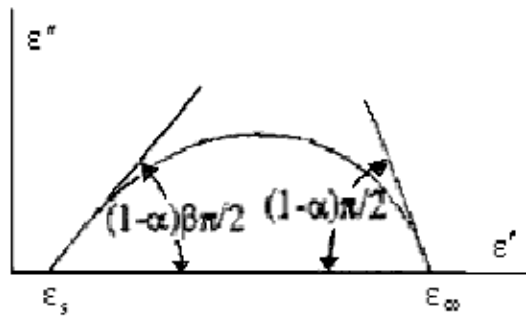
όπου

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

και

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

Η γραφική απεικόνιση της ε'' σε συνάρτηση με την ε' (cole-cole διάγραμμα), είναι ένα ασύμμετρα στρεβλωμένο τόξο (βλέπε σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4. Το Cole-Cole διάγραμμα για αποκαταστάσεις κατά το πρότυπο Havriliak-Negami.

Από τη σχέση (HN) προκύπτει ότι στο όριο των υψηλών συχνοτήτων έχουμε γραμμική συσχέτιση μεταξύ των ϵ' και ϵ'' με κλίση $-(1-\alpha) \cdot \frac{\pi}{2}$, ενώ στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων υπάρχει γραμμική συσχέτιση ϵ' και ϵ'' με κλίση $(1-\alpha) \cdot \beta \cdot \frac{\pi}{2}$ (βλέπε σχήμα 3.4).

Οι εξισώσεις που παρουσιάσαμε, χρησιμοποιούνται συχνά όχι μόνο για την ευκολία της ταξινόμησης της διηλεκτρικής αποκατάστασης των διάφορων υλικών αλλά και για την εξαγωγή των παραμέτρων αποκατάστασης από τα πειραματικά δεδομένων των διηλεκτρικών μετρήσεων.

3.3 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Στην πραγματικότητα, δεν υπάρχει κανένα ιδανικό διηλεκτρικό, όπου η αγωγιμότητα δεν είναι παρούσα. Η προκύπτουσα συνολική πυκνότητα ρεύματος που οφείλεται στην απότομη εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου σ' ένα διηλεκτρικό, μπορεί να γραφτεί ως:

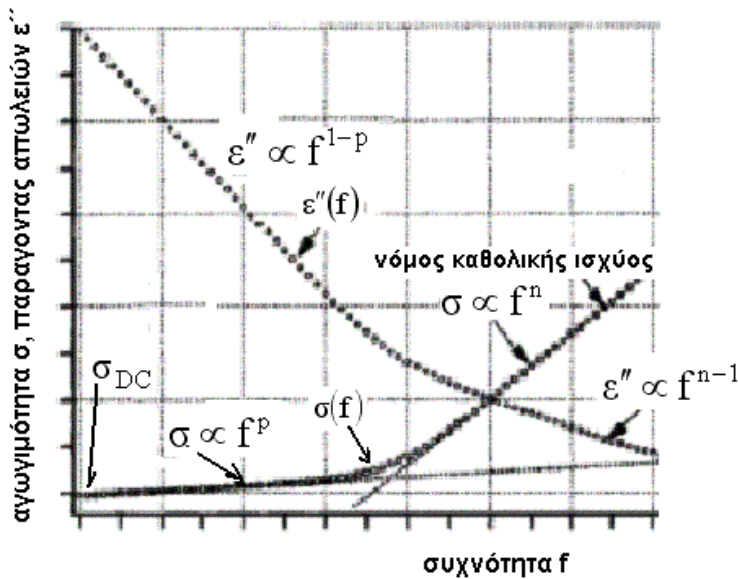
$$J(t) = \frac{\partial D(t)}{\partial t} + \sigma \cdot E(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) + \sigma \cdot E(t) \quad (3.14)$$

Η ιοντική αγωγιμότητα.

Στις αρκετά υψηλές θερμοκρασίες όλα τα υλικά είναι υποχρεωμένα να παρουσιάσουν αυξανόμενες μετακινήσεις των ιόντων, είτε ενδογενώς στο πλέγμα τους όπως στις περιπτώσεις των ιοντικών στερεών, είτε εξωγενώς λόγω των προσμίξεων στα καθαρώς ομοιοπολικά πλέγματα. Αυτό αναμένεται κανονικά για να οδηγήσει σε διαδικασίες dc αγωγιμότητας, αν και σε πολλές περιπτώσεις υπάρχουν δεδομένα που στις χαμηλές συχνότητες παρατηρείται έντονη διασπορά.

Υπάρχει μια μεγάλη κατηγορία υλικών, τα οποία παρουσιάζουν αγωγιμότητα κυρίως από την κίνηση των ιόντων. Η συνήθης ιοντική αγωγιμότητα στηρίζεται στο σχηματισμό ατελειών του πλέγματος λόγω θερμικής διέγερσης, δημιουργώντας κατά συνέπεια πλεγματικά κενά μέσω των οποίων η ιοντική κίνηση μπορεί να συντελεστεί κάτω από την επίδραση εξωτερικών ηλεκτρικών πεδίων. Αυτό οδηγεί σε μια εξάρτηση με θερμοκρασία τύπου Arrhenius με μια ενέργεια ενεργοποίησης που σχετίζεται με την ενέργεια σχηματισμού μιας ατέλειας. Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα διηλεκτρικής απόκρισης

ιοντικών αγωγών, της αγωγιμότητας $\sigma(f)$, και του παράγοντα απωλειών $\varepsilon''(\omega)$ παρουσιάζεται στο σχήμα 3.5.



Σχήμα 3. 5. Σχηματική απεικόνιση για ιοντικούς αγωγούς της αγωγιμότητας $\sigma(f)$, και του παράγοντα απωλειών $\varepsilon''(\omega)$. Οι λογαριθμικές κλίμακες είναι λογαριθμικές και για τη συχνότητα μπορούν καλύψουν την περιοχή από mHz έως και GHz (Jonscher 1999).

Διακρίνει κανείς μια περιοχή στις χαμηλές συχνότητες που προσεγγίζει dc συμπεριφορά και ένας γενικευμένος νόμος: $\sigma \propto f^p$ και $\varepsilon'' \propto f^{1-p}$ κυριαρχεί με $p < 1$, και μια περιοχή όπου ένας νόμος δύναμης $\sigma \propto f^n$ και $\varepsilon'' \propto f^{1-n}$ κυριαρχεί με $n < 1$. και μια κβαντική περιοχή στην οποία η $\sigma(\omega)$ πρώτα αυξάνεται και πέφτει έπειτα γρήγορα.

Στις αρκετά χαμηλές συχνότητες, ένας νόμος δύναμης με εκθέτη $1-p$ πολύ κοντά στην μονάδα φαίνεται να κυριαρχεί. Αυτή η αξιοπρόσεκτη συμπεριφορά είναι γνωστή ως χαμηλής συχνότητας διασπορά (LFD), με πολύ μικρή εξάρτηση από τη συχνότητα.

Ενδεικτική Βιβλιογραφία

1. Lidong Dai, Haiying Hu, Jianjun Jiang, Wenqing Sun, Heping Li, Mengqi Wang, Filippou Vallianatos and Vassilios Saltas, An Overview of the Experimental Studies on the Electrical Conductivity of Major Minerals in the Upper Mantle and Transition Zone, *Materials* 2020, 13(2), 408
2. Utada, H.; Koyama, T.; Shimizu, H.; Chave, A.D. A semi-global reference model for electrical conductivity in the mid-mantle beneath the North Pacific region. *Geophys. Res. Lett.* **2003**, 30, 2–5.]
3. Baba, K.; Tada, N.; Matsuno, T.; Liang, P.; Li, R.; Zhang, L.; Shimizu, H.; Abe, N.; Hirano, N.; Ichiki, M.; et al. Electrical conductivity of old oceanic mantle in the northwestern Pacific I: 1-D profiles suggesting differences in thermal structure not predictable from a plate cooling model. *Earth Planets Space* **2017**, 69.]
4. Dai, L.; Karato, S. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2009**, 287, 277–283.

5. Dai, L.; Hu, H.; Li, H.; Wu, L.; Hui, K.; Jiang, J.; Sun, W. Influence of temperature, pressure, and oxygen fugacity on the electrical conductivity of dry eclogite, and geophysical implications. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2016**, *17*, 2394–2407.
6. Hu, H.; Li, H.; Dai, L.; Shan, S.; Zhu, C. Electrical conductivity of albite at high temperatures and high pressures. *Am. Miner.* **2011**, *96*, 1821–1827.]
7. Hu, H.; Li, H.; Dai, L.; Shan, S.; Zhu, C. Electrical conductivity of alkali feldspar solid solutions at high temperatures and high pressures. *Phys. Chem. Miner.* **2013**, *40*, 51–62.
8. Wang, D.; Mookherjee, M.; Xu, Y.; Karato, S. The effect of water on the electrical conductivity of olivine. *Nature* **2006**, *443*, 977–980.
9. Hu, H.; Dai, L.; Li, H.; Hui, K.; Sun, W. Influence of dehydration on the electrical conductivity of epidote and implications for high-conductivity anomalies in subduction zones. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2017**, *122*, 2751.
10. Dai, L.; Liu, K.; Li, H.; Wu, L.; Hu, H.; Zhuang, Y.; Yang, L.; Pu, C.; Liu, P. Pressure-induced irreversible metallization accompanying the phase transitions in Sb_2S_3 . *Phys. Rev. B* **2018**, *97*, 024103.
11. Freitas, D.; Manthilake, G. Electrical conductivity of hydrous silicate melts: Implications for the bottom-up hydration of Earth's upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2019**, *523*, 115712.
12. Fei, H.; Wiedenbeck, M.; Yamazaki, D.; Katsura, T. Small effect of water on upper-mantle rheology based on silicon self-diffusion coefficients. *Nature* **2013**, *498*, 213–216.
13. Novella, D.; Jacobsen, B.; Weber, P.; Tyburczy, J.; Ryerson, F.; Du Frane, W. Hydrogen self-diffusion in single crystal olivine and electrical conductivity of the Earth's mantle. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 5344.
14. Jung, H.; Karato, S. Water-induced fabric transitions in olivine. *Science* **2001**, *293*, 1460–1463.
15. Kang, H.; Jung, H. Lattice-preferred orientation of amphibole, chlorite, and olivine found in hydrated mantle peridotites from Bjørkedalen, southwestern Norway, and implications for seismic anisotropy. *Tectonophysics* **2019**, *750*, 137–152.
16. Wei, S.; Wiens, D.; Zha, Y.; Plank, T.; Webb, S.; Blackman, D.; Dunn, R.; Conder, J. Seismic evidence of effects of water on melt transport in the Lau back-arc mantle. *Nature* **2015**, *518*, 395–398.
17. Cline, C.J., II; Faul, U.; David, E.; Berry, A.; Jackson, I. Redox-influenced seismic properties of upper-mantle olivine. *Nature* **2018**, *555*, 355–358.
18. Nishihara, Y.; Maruyama, G.; Nishi, M. Growth kinetics of forsterite reaction rims at high-pressure. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2016**, *257*, 220–229.
19. Cerpa, N.; Wada, I.; Wilson, C. Fluid migration in the mantle wedge: Influence of mineral grain size and mantle compaction. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2017**, *122*, 6247–6268.
20. Masotta, M.; Mollo, S.; Nazzari, M.; Tecchiato, V.; Scarlato, P.; Papale, P.; Bachmann, O. Crystallization and partial melting of rhyolite and felsite rocks at Krafla volcano: A comparative approach based on mineral and glass chemistry of natural and experimental products. *Chem. Geol.* **2018**, *483*, 603–618.
21. Peslier, A.; Hervig, R.; Yang, S.; Humayun, M.; Barnes, J.; Irving, A.; Brandon, A. Determination of the water content and D/H ratio of the martian mantle by unraveling degassing and crystallization effects in nakhlites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2019**, *266*, 382–415
22. Karato, S. The role of hydrogen in the electrical conductivity of the upper mantle. *Nature*, **1990**, *347*, 272.
23. Dai, L.; Karato, S. Influence of FeO and H on the electrical conductivity of olivine. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2014**, *237*, 73–79.
24. Dai, L.; Karato, S. Influence of oxygen fugacity on the electrical conductivity of hydrous olivine: Implications for the mechanism of conduction. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2014**, *232*, 57–60.

25. Dai, L.; Karato, S. The effect of pressure on the electrical conductivity of olivine under the hydrogen-rich conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2014**, *232*, 51–56.
26. Dai, L.; Karato, S. High and highly anisotropic electrical conductivity of the asthenosphere due to hydrogen diffusion in olivine. *Earth Planet. Sci. Lett.* **2014**, *408*, 79–86.
27. Katsura, T.; Baba, K.; Yoshino, T.; Kogiso, T. Electrical conductivity of the oceanic asthenosphere and its interpretation based on laboratory measurements. *Tectonophysics* **2017**, *717*, 162–181.
28. Dai, L.; Karato, S. Electrical conductivity of orthopyroxene: Implications for the water content of the asthenosphere. *Proc. Jpn. Acad.* **2009**, *85*, 466–475.
29. Dai, L.; Karato, S. Electrical conductivity of pyrope-rich garnet at high temperature and high pressure. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2009**, *176*, 83–88.
30. Xu, Y.; Poe, B.; Shankland, T.; Rubie, D. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite, and ringwoodite under upper-mantle conditions. *Science* **1998**, *280*, 1415–1418.]
31. Poe, B.; Xu, Y. In situ complex impedance spectroscopy of mantle minerals measured at 20 GPa and 1400 °C. *Phase Transit.* **1999**, *68*, 453–466.
32. Xu, Y.; Shankland, T. Electrical conductivity of orthopyroxene and its high pressure phases. *Geophys. Res. Lett.* **1999**, *26*, 2645–2648.
33. Nover, G. Electrical properties of crustal and mantle rocks—A review of laboratory measurements and their explanation. *Surv. Geophys.* **2005**, *26*, 593–651.]
34. Yoshino, T. Laboratory electrical conductivity measurement of mantle minerals. *Surv. Geophys.* **2010**, *31*, 163–206.
35. Saltas, V.; Vallianatos, F.; Gidaracos, E. Charge transport in diatomaceous earth studied by broadband dielectric spectroscopy. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *80–81*, 226–235.
36. Vallianatos, F.; Saltas, V. Application of the cBΩ model to the calculation of diffusion parameters of He in olivine. *Phys. Chem. Miner.* **2014**, *41*, 181–188.
37. Karato, S.; Wang, D. Electrical conductivity of minerals and rocks. In *Physics and Chemistry of the Deep Earth*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Ltd.: Hoboken, NJ, USA, 2013.
38. Karato, S. Some remarks on hydrogen-assisted electrical conductivity in olivine and other minerals. *Prog. Earth Planet. Sci.* **2019**, *6*, 55.
39. Karato, S.; Dai, L. Comments on “Electrical conductivity of wadsleyite as a function of temperature and water content” by Manthilake et al. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2009**, *174*, 19–21.
40. Yoshino, T.; Shimojuku, A.; Shan, S.; Guo, X.; Yamazaki, D.; Ito, E.; Higo, Y.; Funakoshi, K.I. Effect of temperature, pressure and iron content on the electrical conductivity of olivine and its high-pressure polymorphs. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **2012**, *117*, 1–15.
41. Saltas, V.; Fitis, I.; Vallianatos, F. A combined complex electrical impedance and acoustic emission study in limestone samples under uniaxial loading. *Tectonophysics* **2014**, *637*.
42. Karato, S.-I. Theory of isotope diffusion in a material with multiple species and its implications for hydrogen-enhanced electrical conductivity in olivine. *Phys. Earth Planet. Inter.* **2013**, *219*, 49–54.
43. Varotsos, P.; Alexopoulos, K. *Thermodynamics of Point Defects and Their Relation with the Bulk Properties*, 1st ed.; North-Holland: Amsterdam, The Netherlands, 1986.
44. Saltas, V.; Chroneos, A.; Vallianatos, F. A thermodynamic approach of self- and hetero-diffusion in GaAs: Connecting point defect parameters with bulk properties. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 53324–53330.

45. Saltas, V.; Chroneos, A.; Vallianatos, F. A thermodynamic approach to self-diffusion in silicon: Evidence of a single diffusion mechanism? *Mater. Chem. Phys.* **2016**, *181*, 204–208. [
46. Saltas, V.; Chroneos, A.; Vallianatos, F. Mg diffusion in Si on a thermodynamic basis. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 12022–12027.
47. Saltas, V.; Chroneos, A.; Vallianatos, F. Composition and temperature dependence of self-diffusion in $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys. *Sci. Rep.* **2017**, *7*.
48. Zhang, B. Diffusion of hydrogen in $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ and high pressure polymorphs refined by the cB Ω model. *J. Asian Earth Sci.* **2012**, *54–55*, 9–17.
49. Zhang, B.; Wu, X.; Xu, J.; Zhou, R. Application of the cB Ω model for the calculation of oxygen self-diffusion coefficients in minerals. *J. Appl. Phys.* **2010**, *108*.
50. Zhang, B.; Shan, S.; Wu, X. Modeling H, Na, and K diffusion in plagioclase feldspar by relating point defect parameters to bulk properties. *Phys. Chem. Miner.* **2016**, *43*, 151–159.