ANALÝZA MOŽNOSTÍ VYŠETROVANIA RELAXAČNÝCH MECHANIZMOV V POLYMÉRNYCH ŠTRUKTÚRACH METÓDAMI DIELEKTRICKEJ SPEKTROSKOPIE

ANALYSIS OF POSSIBILITIES OF RELAXATION MECHANISMS IN POLYMER STRUCTURES INVESTIGATION BY MEANS OF DIELECTRICAL SPECTROSCOPY METHODS

Stanislav MINÁRIK, Vladimír LABAŠ, Marián KUBLIHA

Autori: ***Doc. Ing. Stanislav MINÁRIK, PhD., Doc. RNDr. Vladimír LABAŠ, PhD., Doc. Ing. Marian KUBLIHA, PhD.***
Pracovisko: ***Ústav materiálov, Katedra fyziky, Materiálovotechnologická fakulta STU***
Adresa: ***J. Bottu 25, 917 24 Trnava***
Telefón: ***+ 421 - 33/5521 001***
E-mail: *stanislav.minarik@stuba.sk, vladimir.labas@stuba.sk, marian.kubliha@stuba.sk*

Abstract

Príspevok je venovaný skúmaniu možností použitia metód dielektrickej spektroskopie na vyšetrovanie procesov dielektrickej relaxácie v polymérnych štruktúrach.
V práci poukazujeme na koreláciu medzi funkciou impulzovej odozvy materiálu a jeho dielektrickou permitivitou. Uvedená korelácia vytvára predpoklady pre využitie dielektrickej spektroskopie pri štúdiu mechanizmov dielektrickej relaxácie štruktúry. Získané výsledky nasvedčujú tomu, že analýza výsledkov dielektrickej spektroskopie môže byť východiskom pre opis a následnú interpretáciu procesov dielektrickej relaxácie v štruktúre materiálu.

Contribution deals with possibilities of dielectical spectroscopy methods exploitation into investigation of dielectrical relaxation processes in polymer structures.
We identify correlation between the pulse-response function of material and its dielectrical permitivity. Mentioned correlation establish a conditions for dielectical spectroscopy application at investigation of structure dielectrical relaxation mechanisms. Obtained results suggest that analysis of dielectrical spectroscopy results can be starting point for description and consecutive interpretation of dielectrical relaxation processes in material structure.

Key words

dielektrická relaxácia, funkcia impulzovej odozvy, dielektrická spektroskopia

dielectrical relaxation, pulse-response function, dielectical spectroscopy

Úvod

Polarizácia materiálu je dôsledkom priestorového preusporiadania elektrického náboja viazaného v štruktúre materiálu pod vplyvom vonkajšieho elektrického poľa. Po odstránení vonkajšieho poľa jeho pôsobenie na viazaný náboj zaniká a dochádza k relaxácii štruktúry. Dielektrická relaxácia (depolarizácia) je proces spojený s návratom viazaných nábojov preusporiadaných v priestore do ich pôvodných rovnovážnych polôh.

Zmeny v štruktúre materiálu neprebiehajú súčasne so zmenami vonkajšieho elektrického poľa. Elektrické náboje viazané v dielektrických štruktúrach majú zotrvačnosť a preto na časové zmeny vonkajšieho elektrického poľa reagujú s oneskorením. Polarizácia materiálu nemôže po odstránení vonkajšieho elektrického poľa vykazovať okamžitú skokovú zmenu, pretože akákoľvek zmena polarizácie je spojená s mechanickým pohybom elektricky nabitých častíc viazaných v štruktúre. Veľkosť zrýchlenia častíc pohyvujúcich sa v štruktúre je vždy konečná a zmeny v štruktúre materiálu preto nemôžu byť nekonečne rýchle. Mierou zotrvačných vlastností nábojov je ich zotrvačná hmotnosť. Oneskorenie reakcií štruktúry na zmeny vonkajšieho elektrického poľa sa zväčšuje so vzrastom hmotnosti častíc viazaných v štruktúre. Relatívne veľké oneskorenie preto možno očakávať v prípade polymérnych štruktúr, kde sú elektrické náboje viazané v reťazcoch a vytvárajú zhluky rôzneho typu [1].

V práci je prezentovaný fenomenologický opis takých zmien prebiehajúcich v štruktúre materiálu, ktoré sú generované zmenami vonkajšieho elektrického poľa. Oneskorenie reakcie štruktúry je pri opise zohľadnené pomocou funkcie impulzovej odozvy materiálu Φ_D. Cieľom práce je identifikovať možné korelácie medzi uvedenou funkciou a základnými charakteristikami dielektrika ako je napr. komplexná elektrická permitivita.

Komplexná elektrická permitivita

Zmenu polarizácie materiálu spôsobenú skokovou zmenou intenzity vonkajšieho elektrického poľa v čase t' je možné charakterizovať tzv. funkciou dielektrickej odozvy materiálu (tlmiacou funkciou) $\alpha(t-t')$ [2]. Časová zmena vektora indukcie elektrického poľa $\vec{D}(t)$ v dielektrickom prostredí je určená nasledovne [2, 3]:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0\, \varepsilon_\infty\, \vec{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{t} \vec{E}(\xi)\, \Phi_D(t-\xi)\, d\xi \tag{1}$$

kde ε_0 je elektrická permitivita vákua, ε_∞ je tzv. vysokofrekvenčná permitivita prostredia charakterizujúca vplyv elektrónov viazaných v jeho štruktúre na vonkajšie elektrické pole, $\vec{E}(t)$ resp. $\vec{E}(\xi)$ je vektorová funkcia vyjadrujúca časové zmeny vektora intenzity elektrického poľa a $\Phi_D(t-\xi)$ je tzv funkcia impulzovej odozvy materiálu. Platí:

$$\Phi_D(t-\xi) = -\frac{\partial \alpha(t-\xi)}{\partial t} \ . \tag{2}$$

Zavedením substitúcie $u = t - \xi$ je možné rovnicu (1) upraviťdo tvaru:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0\, \varepsilon_\infty\, \vec{E}(t) + \varepsilon_0 \int_{0}^{\infty} \vec{E}(t-u)\, \Phi_D(u)\, du \ . \tag{3}$$

Po uskutočnení fourierovej transformácie rovnice (3) je uvedenú rovnicu možné napísať nasledovne:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \varepsilon_0\,\varepsilon_\infty\,\hat{\vec{E}}(\omega) + \varepsilon_0 \int\limits_0^\infty \int\limits_{-\infty}^\infty \vec{E}(t-u)e^{-j\omega t}dt\,\Phi_D(u)du\,, \tag{4}$$

kde $\hat{\vec{D}}(\omega)$ a $\hat{\vec{E}}(\omega)$ sú fourierovské obrazy vektorových funkcií $\vec{D}(t)$ a $\vec{E}(t)$:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^\infty \vec{D}(t)e^{-j\omega t}dt\,,\ \hat{\vec{E}}(\omega) = \int\limits_{-\infty}^\infty \vec{E}(t)e^{-j\omega t}dt \tag{5}$$

Uvážením skutočnosti, že platí $e^{-j\omega u}e^{j\omega u} = 1$, je možné rovnicu (4) prepísať nasledovným spôsobom:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \varepsilon_0\,\varepsilon_\infty\,\hat{\vec{E}}(\omega) + \varepsilon_0 \int\limits_0^\infty \left[\int\limits_{-\infty}^\infty \vec{E}(t-u)e^{-j\omega(t-u)}dt\right]\Phi_D(u)e^{-j\omega u}du \tag{6}$$

a použitím substitúcie $x = t-u$ následne upraviť do tvaru:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \varepsilon_0\,\varepsilon_\infty\,\hat{\vec{E}}(\omega) + \varepsilon_0 \int\limits_0^\infty \left[\int\limits_{-\infty}^\infty \vec{E}(x)e^{-j\omega x}dx\right]\Phi_D(u)e^{-j\omega u}du\,. \tag{7}$$

V hranatej zátvorke pod integrálom je fourierov obraz vektorovej funkcie $\vec{E}(t)$ určený druhým z výrazov (5) (integračná premenná je v tomto prípade označená *x*). Vzťah medzi fourierovými obrazmi vektorov indukcie a intenzity elektrického poľa je potom určený rovnicou:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \varepsilon_0\,\varepsilon_\infty\,\hat{\vec{E}}(\omega) + \varepsilon_0\,\hat{\vec{E}}(\omega)\int\limits_0^\infty \Phi_D(u)e^{-j\omega u}du = \varepsilon_0\left(\varepsilon_\infty + \int\limits_0^\infty \Phi_D(u)e^{-j\omega u}du\right)\hat{\vec{E}}(\omega)\,. \tag{8}$$

Vzťah (8) možno napísať v tvare:

$$\hat{\vec{D}}(\omega) = \hat{\varepsilon}(\omega)\hat{\vec{E}}(\omega)\,, \tag{9}$$

pričom platí:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_0\,\hat{\varepsilon}_r(\omega)\,, \tag{10}$$

$$\hat{\varepsilon}_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \int\limits_0^\infty \Phi_D(u)e^{-j\omega u}du\,. \tag{11}$$

Funkcia $\hat{\varepsilon}_r(\omega)$ určená rovnicou (11) je relatívna komplexná elektrická permitivita prostredia. Ak exponenciálnu funkciu pod integrálom na pravej strane rovnice (11) vyjadríme pomocou goniometrických funkcií:

$$e^{-j\omega u} = cos(\omega u) - j\,sin(\omega u)\,, \tag{12}$$

je možné ju prepísať nasledovne:

$$\hat{\varepsilon}_r(\omega) = \hat{\varepsilon}'_r(\omega) - j\,\hat{\varepsilon}''_r(\omega) \tag{13}$$

a následne určiť reálnu a imaginárnu zložku komplexnej elektrickej permitivity:

$$\hat{\varepsilon}'_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \int\limits_0^\infty \Phi_D(u)cos(\omega u)du\,,\quad \hat{\varepsilon}''_r(\omega) = \int\limits_0^\infty \Phi_D(u)sin(\omega u)du \tag{14}$$

Komplexná elektrická permitivita hrá významnú úlohu v dielektrickej spektroskopii. Pri aplikovaní metód dielektrickej spektroskopie je skúmaný materiál obyčajne vložený do elektrického poľa s harmonickým časovým priebehom. Ako však ukazuje postup uvedený vyššie, zavedenie komplexnej elektrickej permitivity materiálu nevyžaduje harmonický charakter aplikovaného poľa. Komplexná elektrická permitivita určená vzťahom (11) charakterizuje materiál z hľadiska jeho reakcie na vonkajšie elektrické pole ľubovoľného časového priebehu.

Funkcia impulzovej odozvy

Vzhľadom na široké možnosti experimentálneho merania elektrickej permitivity materiálu je vhodné vzťah (11) pretransformovať a vyjadriť funkciu impulzovej odozvy $\Phi_D(u)$ pomocou komplexnej elektrickej permitivity $\hat{\varepsilon}_r(\omega)$.

Ak uvážime, že funkcia $\Phi_D(u)$ je nepárna, potom $\Phi_D(u) sin(\omega u)$ je párnou funkciou a platí:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) sin(\omega u) du = 2\int_{0}^{\infty} \Phi_D(u) sin(\omega u) du . \tag{15}$$

Imaginárnu zložku komplexnej elektrickej permitivity určenú druhou z rovníc (14) je potom možné vyjadriť nasledovne:

$$\hat{\varepsilon}_r''(\omega) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) sin(\omega u) du . \tag{16}$$

Zadefinujme funkciu $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ nasledovným spôsobom:

$$\tilde{\varepsilon}_r''(\omega) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) e^{j\omega u} du . \tag{17}$$

Ak podintegrálnu funkciu na pravej strane predchádzajúcej rovnice (17) rozpíšeme pomocou (12) dostaneme:

$$\tilde{\varepsilon}_r''(\omega) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) cos(\omega u) du + j\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) sin(\omega u) du . \tag{18}$$

Za predpokladu, že funkcia $\Phi_D(u)$ je nepárna, platí:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) cos(\omega u) du = 0 \tag{19}$$

a pre funkciu $\tilde{\varepsilon}_r(\omega)$ dostávame:

$$\tilde{\varepsilon}_r''(\omega) = j\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) sin(\omega u) du . \tag{20}$$

Z porovnania pravých strán rovníc (20) a (16) vyplýva:

$$\tilde{\varepsilon}_r''(\omega) = j\,\hat{\varepsilon}_r''(\omega) \tag{21}$$

Uskutočníme fourierovu transformáciu funkcie $\tilde{\varepsilon}_r''(\omega)$, t.j. rovnicu (17) vynásobíme $e^{-j\omega\mu}$ a zintegrujeme v hraniciach od $-\infty$ do ∞:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}_r''(\omega) e^{-j\omega\mu} d\omega = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) e^{j\omega u} du \right\} e^{-j\omega\mu} d\omega = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u) \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega(u-\mu)} d\omega \right\} du . \tag{22}$$

Vzhľadom ku skutočnosti, že platí:

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{j\omega(u-\mu)} d\omega = 2\pi\delta(u-\mu) , \tag{23}$$

kde $\delta(u-\mu)$ je Diracova delta funkcia, rovnicu (22) je možné upraviť do tvaru:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}_r'' e^{-j\omega\mu} d\omega = \pi\int_{-\infty}^{\infty} \Phi_D(u)\,\delta(u-\mu) du = \pi\Phi_D(\mu) . \tag{24}$$

Z výrazu (24) potom pre funkciu impulzovej odozvy vyplýva:

$$\Phi_D(\mu) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}_r''(\omega) e^{-j\omega\mu} d\omega \ . \tag{25}$$

Ak zameníme označenie premenných $\mu \to u$, $\omega \to k$, predchádzajúci vzťah pre určenie funkcie $\Phi_D(u)$ prejde do tvaru:

$$\Phi_D(u) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \tilde{\varepsilon}_r''(k) e^{-jku} dk \tag{26}$$

a je možné ho prepísať pomocou (12) a (21):

$$\Phi_D(u) = \frac{j}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) e^{-jku} dk = \frac{j}{\pi} \left\{ \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) cos(ku) dk - j \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) sin(ku) dk \right\} . \tag{27}$$

Ak uvážime, že funkcia $\hat{\varepsilon}_r''(k)$ je nepárna, potom platí:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) cos(ku) dk = 0 \ , \ \int_{-\infty}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) sin(ku) dk = 2 \int_{0}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) sin(ku) dk \tag{28}$$

a z rovnice (27) pre funkciu dielektrickej odozvy vyplýva:

$$\Phi_D(u) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \hat{\varepsilon}_r''(k) sin(ku) dk \ . \tag{29}$$

Analogickým postupom je možné funkciu dielektrickej odozvy vyjadriť i pomocou reálnej zložky komplexnej elektrickej permitivity:

$$\Phi_D(u) = \frac{2}{\pi} \int_{0}^{\infty} \left[\hat{\varepsilon}_r'(k) - \varepsilon_\infty \right] cos(ku) dk \tag{30}$$

Výrazy (29) a (30) vyjadrujú funkciu impulzovej odozvy pomocou komplexnej relatívnej permitivity. Uvedené integrálne vzťahy (29) resp. (30) medzi zložkami komplexnej elektrickej permitivity $\hat{\varepsilon}_r(\omega)$ a funkciou impulzovej odozvy $\Phi_D(u)$ naznačujú možnosti využitia výsledkov dielektrickej spektroskopie pri vyšetrovaní relaxačných mechanizmov v štruktúre materiálu charakterizovaných práve funkciou $\Phi_D(u)$.

Záver

Zo vzťahov (29) a (30) vyplýva, že funkciu impulzovej odozvy Φ_D charakterizujúcu proces dielektrickej relaxácie materiálu je možné určiť pomocou integrálnej transformácie jednotlivých zložiek komplexnej relatívnej elektrickej permitivity $\hat{\varepsilon}_r$ určenej vzťahom (13). Jadrom tejto transformácie sú goniometrické funkcie. Z tvaru integrálnych výrazov (29) a (30) je zrejmé, že pri analýze výsledkov dielektrickej spektroskopie (t.j. pri spracovaní nameraných frekvenčných závislostí jednotlivých zložiek komplexnej elektrickej permitivity $\hat{\varepsilon}_r'(\omega)$ a $\hat{\varepsilon}_r''(\omega)$) je možné funkciu dielektrickej odozvy Φ_D vyšetrovať metódami fourierovej analýzy.

Zoznam bibliografických odkazov:

[1] A. HELGESON. *Analysis of Dielectric Response Measurement Methods and Dielectric Properties of Resin-Rich Insulation During Processing*, PhD thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Sweden, Stockholm, ISSN 1100-1593, 2000.

[2] A. K. JONSCHER. *Dielectric relaxation in solids*, Chelsea Dielectrics Press, 1983.

[3] J.D. JACKSON. *Classical Electrodynamics*, USA, New York: John Wily & Sons Inc., ISBN 0/471-30932-X, 1998.