

8. SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA

Stanisław Urban

**Zakład Fizyki Ciała Stałego Wydziału Fizyki, Astronomii
i Informatyki Stosowanej Uniwersytetu Jagiellońskiego,
30-059 Kraków, ul. Reymonta 4
ufurban@cyf-kr.edu.pl**

Spis treści

8.1. Wstęp.....	198
8.2. Podstawy metody.....	198
8.2.1. Podstawowe definicje.....	198
8.2.2. Mechanizmy polaryzacji.....	199
8.2.2.1. Problem pola lokalnego.....	200
8.2.2.2. Przenikalność elektryczna w przejściach fazowych.....	201
8.2.3. Relaksacja dielektryczna.....	203
8.3. Metodyka pomiarów dielektrycznych.....	205
8.4. Przykłady badań dielektrycznych.....	206
8.4.1. Przejścia fazowe w badaniach dielektrycznych ciekłych kryształów.....	206
8.5. Literatura.....	209

8.1. Wstęp

Dielektrykami nazywamy materiały nieprzewodzące prądu elektrycznego. Są nimi układy molekuł w różnych stanach skupienia, atomy lub jony w kryształach, a także polimery i inne tworzywa bezpostaciowe. Spektroskopia dielektryczna zajmuje się badaniem reakcji dielektryka na przyłożone zewnętrzne pole elektryczne E . W idealnym dielektryku mamy do czynienia z ładunkami związanymi, a więc takimi, których przesunięcia wywołane polem ograniczają się do odległości charakteryzujących rozmiary molekuł lub stałych sieci krystalicznej¹. Dlatego podstawową wielkością w fizyce dielektryków jest moment dipolowy μ będący miarą separacji różnoimiennych ładunków w atomach, molekułach lub komórkach elementarnych kryształów. Wyróżniamy dielektryki *polarne*, gdy μ jest różny od zera w nieobecności pola elektrycznego, oraz *niepolarne*, gdy μ jest wyłącznie wynikiem działania pola E na układ i znika po jego usunięciu. W przypadku kryształów jonowych moment dipolowy odnosimy na ogół do rozkładu ładunków w ramach komórki elementarnej.

Spektroskopia dielektryczna obejmuje swym zasięgiem duży zakres częstości promieniowania elektromagnetycznego od częstości subhercowych ($\sim 0,01$ Hz) aż do kilkudziesięciu gigaherców (~ 40 GHz). Tradycyjnie mierzone parametry dielektryczne określamy jako *statyczne*, gdy praktycznie nie zależą one od częstości pola elektrycznego używanego w eksperymencie, oraz *dynamiczne*, gdy ta zależność od częstości jest istotna. W tym drugim przypadku mamy do czynienia ze zjawiskami *relaksacji dielektrycznej*, które są efektem procesów reorientacji dipolowych molekuł w danym układzie.

Efekt oddziaływania układu dipoli z polem zewnętrznym E zależy od wielu czynników wewnętrznych (np. rodzaju i energii oddziaływań międzymolekularnych, koncentracji składników w układach złożonych), a także od czynników zewnętrznych (głównie temperatury i ciśnienia). W efekcie zmiana stanu skupienia lub przemiana fazowa w ramach danego stanu skupienia może objawić się jako zmiana parametrów dielektrycznych wyznaczanych w eksperymencie (przenikalność elektryczna ϵ , współczynnik załamania światła n , czas relaksacji τ_D i inne). W niniejszym rozdziale zdefiniujemy podstawowe wielkości charakteryzujące dielektryk, podamy główne relacje pomiędzy parametrami mikroskopowymi i makroskopowymi dielektryka, krótko omówimy metody eksperymentalne stosowane do badań własności dielektryków. Zgodnie z główną ideą książki wskażemy, w jaki sposób przemiany fazowe objawiają się w zachowaniu mierzonych wielkości. Oczywiście, materiał tu zawarty stanowi zaledwie mały wycinek fizyki dielektryków. Szersze i bardziej wyczerpujące źródło informacji o tych zagadnieniach stanowią polskojęzyczne monografie i podręczniki [1–3] (można tam również znaleźć liczne odsyłacze do literatury anglojęzycznej).

8.2. Podstawy metody

8.2.1. Podstawowe definicje

W przeciwieństwie do wielu innych metod spektroskopowych (IR, RS, IINS), w spektroskopii dielektrycznej badamy efekt działania zewnętrznego pola na *makroskopowy* układ. Ponieważ zwykle interesują nas także parametry mikroskopowe (molekularne) układu, musi-

¹ Przewodnictwo jonowe obecne w wielu układach traktowane jest jako zaburzenie i musi być wyseparowane.

my znać relacje pomiędzy nimi. To zaś wymaga zaangażowania modeli teoretycznych łączących własności w obu skalach.

Podstawową wielkością mierzoną w eksperymencie dielektrycznym jest (względna) przenikalność dielektryczna ϵ , którą można zdefiniować jako $\epsilon = C/C_0$, gdzie C i C_0 są pojemnościami kondensatora wypełnionego dielektrykiem i pustego, odpowiednio. Przenikalność jest wynikiem polaryzacji dielektryka wywołanej polem E . Pomiędzy polem E i wektorem polaryzacji P , który jest momentem dipolowym jednostki objętości dielektryka, istnieje następująca relacja:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1)E \equiv \epsilon_0 \chi E, \quad (8.1)$$

gdzie χ jest podatnością elektryczną substancji, zaś $\epsilon_0 = 8,853 \cdot 10^{-12}$ F/m jest przenikalnością elektryczną próżni.

Natura oddziaływania dielektryka z polem elektrycznym zależy od elektrycznej budowy jego elementów składowych, a więc atomów, cząsteczek, komórek elementarnych kryształów itp. Para różnoimiennych ładunków q oddalonych od siebie o r tworzy dipol o momencie dipolowym $\mu = qre$, gdzie wektor e zwrócony jest od ładunku ujemnego do dodatniego. W układzie składającym się z N_0 identycznych cząsteczek (molekuł) w objętości V umieszczonych w polu E wytworzy się efektywny makroskopowy moment dipolowy (polaryzacja) P :

$$P = N_0 \langle \mu \rangle = N_0 \alpha E_{lok}, \quad (8.2)$$

gdzie $\langle \mu \rangle$ jest efektywnym molekularnym momentem dipolowym wynikającym z wszystkich mechanizmów polaryzacji występujących w danym układzie. Moment $\langle \mu \rangle$ jest wynikiem działania na daną cząsteczkę (atom) lokalnego pola elektrycznego E_{lok} będącego sumą pola zewnętrznego i pól pochodzących od wszystkich sąsiednich molekuł. Dla faz skondensowanych $E_{lok} > E$. Współczynnik α nosi nazwę polaryzowalności molekuly. Porównując równania (8.1) i (8.2), dostajemy związek pomiędzy wielkościami makroskopowymi (ϵ lub χ) i wielkościami mikroskopowymi dielektryka (α lub μ oraz E_{lok}):

$$\epsilon_0 (\epsilon_s - 1)E = N_0 \alpha E_{lok}. \quad (8.3)$$

Aby z niego skorzystać, należy wiedzieć, jakie mechanizmy polaryzacji są istotne w danym układzie oraz jaka jest relacja pomiędzy polem zewnętrznym E a lokalnym polem E_{lok} . Szczególnie ten drugi problem jest trudny, gdyż wymaga znajomości oddziaływań międzymolekularnych w układzie. Poniżej przyjrzymy się pokrótce obu tym sprawom.

8.2.2. Mechanizmy polaryzacji

Polaryzacja dielektryka, szczególnie molekularnego, pochodzi zasadniczo od trzech mechanizmów:

- sprężystej deformacji powłok elektronowych w atomach (polaryzacja elektronowa P_e), przy czym główny wkład pochodzi od elektronów walencyjnych;
- sprężystej deformacji wiązań międzyatomowych w molekułach (polaryzacja atomowa P_a); ze względu na duże masy atomów lub grup atomów polaryzacja ta jest znacznie mniejsza od elektronowej;
- porządkującego działania pola na polarne molekuly mające swobodę orientacji (polaryzacja orientacyjna lub dipolowa P_{or}); ten mechanizm zwykle determinuje własności dielektryczne substancji.

Polaryzacje i polaryzowalności deformacyjne oznacza się łącznie jako P_∞ i α_∞ , odpowiadającą zaś im przenikalność dielektryczną jako ϵ_∞ . Doświadczenie pokazuje, że dla cieczy z dobrym przybliżeniem można przyjąć relację $\epsilon_\infty \approx 1,05 n^2$, gdzie n jest współczyn-

nikiem załamania światła. Oznacza to, że polaryzacja atomowa stanowi zaledwie ok. 5% polaryzacji elektronowej.

Rozpatrzmy nieco dokładniej polaryzację orientacyjną, która determinuje własności dielektryczne układów polarnych. Na dipol umieszczony w polu elektrycznym działa para sił o momencie skręcającym $N = \mu \times E$ usiłująca ustawić go wzdłuż linii sił pola. Przeciwdziała temu ruch termiczny cząsteczek charakteryzowany przez średnią energię kinetyczną $k_B T$. W efekcie ustala się stan równowagi dynamicznej, który można scharakteryzować przez wyliczenie średniej wartości $\langle \cos \theta \rangle$, gdzie θ jest kątem pomiędzy kierunkiem momentu dipolowego a polem zewnętrznym E . Rachunki pokazują (np. [1,2]), że z dobrym przybliżeniem można przyjąć:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\mu E}{3k_B T}. \quad (8.4)$$

Na przykład dla molekuly mającej moment dipolowy $\mu = 5,84 \cdot 10^{-30}$ C·m = 1,83 D² (woda), w polu $E = 10^4$ V/m oraz temperaturze $T = 300$ K mamy $\mu E / 3 k_B T \approx 2,7 \cdot 10^{-4}$. Jak więc widać, stopień zorientowania dipoli jest bardzo mały. Oznacza to ponadto, że energia potencjalna wnoszona do układu przez pole zewnętrzne, $V = -\mu \cdot E = -\mu E \cos \theta$, jest zaniebdywalnie mała w stosunku do energii termicznej. Przy tych warunkach polaryzacja orientacyjna wyraża się następującym związkiem:

$$P_{or} = N_0 \langle \mu \rangle = N_0 \mu \langle \cos \theta \rangle = N_0 \frac{\mu^2}{3k_B T} E_{lok} = N_0 \alpha_{or} E_{lok}. \quad (8.5)$$

Pozostaje jeszcze do wyjaśnienia problem relacji pomiędzy polem zewnętrznym E i polem lokalnym E_{lok} .

8.2.2.1. Problem pola lokalnego

W ogólności problem ten nie jest dotychczas rozwiązany dla faz skondensowanych. Znanych jest kilka modeli pola lokalnego (zob. [1–4]), z których największe znaczenie ma model opracowany przez Onsagera [5]. Model ten uwzględnia oddziaływania momentu dipolowego sferoidalnych molekuł z jednorodnym, ciągłym i nieskończonym ośrodkiem. Otrzymana przez Onsagera relacja pomiędzy makroskopową przenikalnością (stałą dielektryczną) ϵ_s , a momentem dipolowym molekuly i temperaturą ma następującą postać:

$$\frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s(\epsilon_\infty + 2)^2} = \frac{N_0 \mu^2}{3\epsilon_0 3k_B T}. \quad (8.6)$$

Równanie Onsagera stosowane jest do wyznaczania momentów dipolowych molekuł w słabo polarnych czystych cieczach, a szczególnie dobrze sprawdza się w przypadku roztworów cieczy polarnych w niepolarnych rozpuszczalnikach (oczywiście trzeba wtedy uwzględnić stężenie roztworu). Tym niemniej jest ono także użyteczne dla innych układów molekularnych, gdyż pozwala przewidzieć kilka typowych zachowań dielektryków zarówno polarnych, jak i niepolarnych. Co więcej, model pola lokalnego Onsagera został z powodzeniem zaadaptowany do wyjaśnienia własności dielektrycznych nematycznych ciekłych kryształów, a więc ośrodków anizotropowych składających się z silnie wydłużonych molekuł (np. [2], rozdz. 9). W tym przypadku przenikalność dielektryczna jest wielkością tensorową z dwiema składowymi: ϵ_{\parallel} i ϵ_{\perp} , których pomiar wymaga odpowiedniego ustawienia wektora pola E względem tzw.

² 1 D (debaj) jest jednostką momentu dipolowego w układzie jednostek cgsE i równa się $1e \cdot 1\text{\AA} = 10^{-18}$ j. es. ład. cm = $3,3356 \cdot 10^{-30}$ C·m.

directora n określającego kierunek średniego uporządkowania długich osi molekuł (np. [7], rozdz. 4.1, 4.2).

8.2.2.2. Przenikalność elektryczna w przejściach fazowych

Rys. 8.1a–8.1e ilustrują schematycznie zachowanie się przenikalności dielektrycznej w funkcji temperatury dla pięciu typowych dielektryków wykazujących przejścia fazowe:

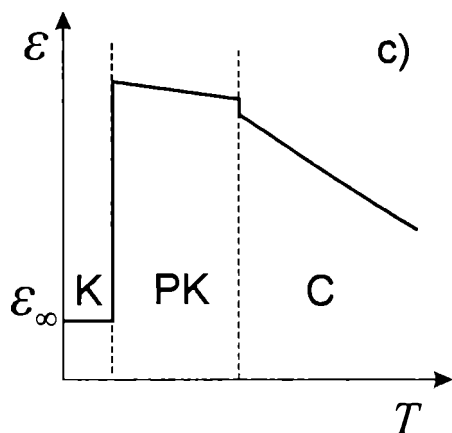
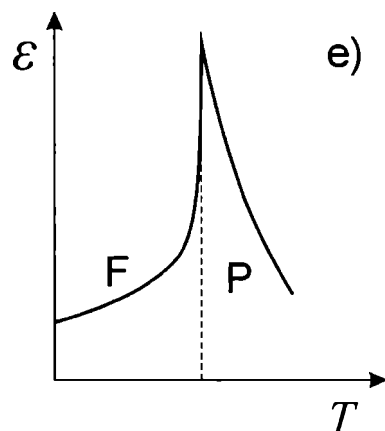
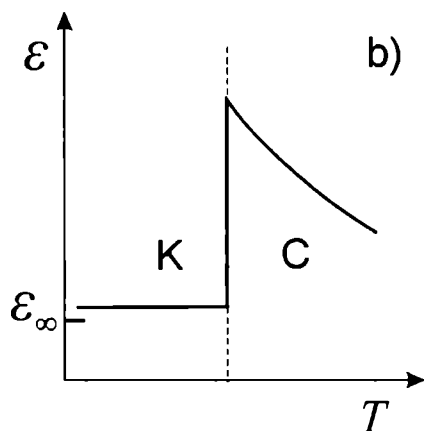
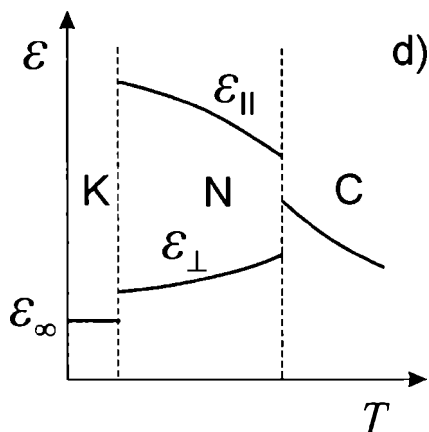
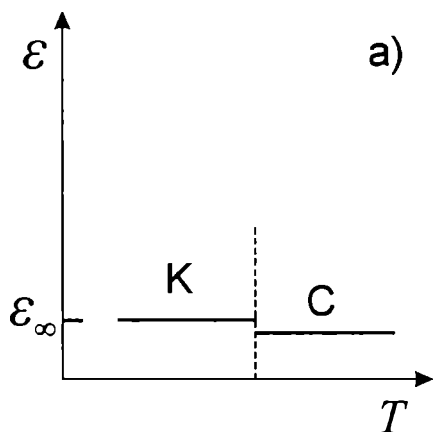
a) *Ciecz niepolarna–kryształ*. Stała dielektryczna ma małą wartość (rzędu $\epsilon_\infty \sim n^2$). W punkcie krzepnięcia obserwuje się niewielki skok ϵ na skutek wzrostu gęstości ρ (po prawej stronie wzoru (8.3) mamy $N_0 \sim \rho$).

b) *Ciecz polarna–kryształ*. Stała dielektryczna cieczy jest duża, znacznie przewyższająca n^2 , gdyż dominujący wkład wnosi polaryzowalność orientacyjna. Ze wzrostem temperatury ϵ maleje jak $1/T$ (por. wzór Onsagera). W punkcie krzepnięcia ϵ gwałtownie maleje do wartości $\sim \epsilon_\infty$, gdyż znika polaryzowalność dipolowa na skutek zamrożenia swobody orientacyjnej molekuł w kryształach.

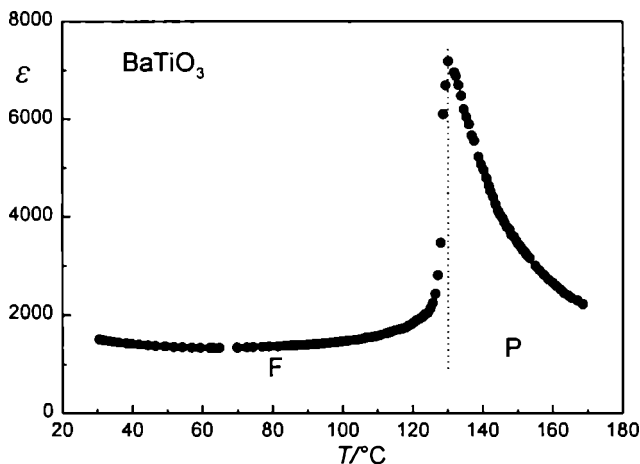
c) *Ciecz polarna–kryształ plastyczny–kryształ*. Sytuację taką obserwuje się dla substancji, których molekuły mają sferoidalny kształt (np. chlorek *t*-butylu, HCl, H₂S). W punkcie krzepnięcia swoboda rotacji pozostaje praktycznie niezmienną, mała zmiana ϵ spowodowana jest wzrostem gęstości. Gwałtowny spadek przenikalności następuje w przejściu do następnej fazy krystalicznej, gdy zamrożona zostaje swoboda rotacji molekuł (niekiedy obserwuje się dwie lub trzy fazy ze swobodą rotacji molekuł – zob. np. [2], rozdz. 9).

d) *Ciecz polarna–ciekły kryształ nematiczny–kryształ*. W tym przypadku w przejściu *ciecz izotropowa–nematyk* (tzw. punkt klarowania) następuje podział przenikalności na dwie składowe, których różnica, $\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp}$, definiuje anizotropię dielektryczną nematyka (może być ona dodatnia lub ujemna w zależności od kąta, jaki moment dipolowy tworzy z osią długą molekuły [6,7]). Przy przejściu do fazy krystalicznej obie składowe tensora przenikalności maleją do $\sim n^2$.

e) *Faza paraelektryczna–faza ferroelektryczna w kryształach*. W pewnych typach kryształów (np. w tytanianie baru) następuje przejście fazowe pomiędzy fazą o strukturze regularnej, w której różnoimienne ładunki jonów kompensują się w ramach komórki elementarnej, do fazy o obniżonej symetrii (np. tetragonalnej), gdzie ładunki obu znaków są rozdzielone i komórka elementarna posiada moment dipolowy. Dodatkowo momenty dipolowe sąsiednich komórek porządkują się, tworząc domeny o jednakowym kierunku polaryzacji. W pobliżu przejścia fazowego przenikalność dielektryczna kryształu wykazuje anomalny wzrost [4] i osiąga wartości rzędu kilku tysięcy (Rys. 8.2).



Rys. 8.1. Schematyczne przedstawienie temperaturowej zależności stałej dielektrycznej dla różnego typu dielektryków wykazujących przejścia fazowe: a) ciecz (C) niepolarna – kryształ (K), b) ciecz polarna – kryształ, c) ciecz polarna – plastyczny kryształ (PK) – kryształ, d) ciecz polarna – ciekły kryształ nematiczny (N) z dodatnią anizotropią dielektryczną – kryształ, e) kryształ z przejściem paraelektryk (P) – ferroelektryk (F)



Rys. 8.2. Stała dielektryczna tytanianu baru (polikryształ) w funkcji temperatury. Silna anomalia przenikalności dielektrycznej związana jest z przejściem I rodzaju pomiędzy fazą ferroelektryczną (F) o strukturze tetragonalnej do fazy paraelektrycznej (P) o strukturze regularnej. Wynik uzyskany został przez studentów fizyki w ramach II Pracowni Fizycznej na Wydziale Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej UJ

8.2.3. Relaksacja dielektryczna

W miarę wzrostu częstości pola elektrycznego przyłożonego do dielektryka polarnego zaczyna się pojawiać opóźnienie wektora polaryzacji P w stosunku do E . Wynika ono z niemożności ustalenia się równowagowej orientacji molekuł na skutek zbyt szybkiej zmiany wartości i/lub kierunku orientującego pola zewnętrznego. Powodem są przeciwiwzrosty, jakich doświadczają rotujące molekuły ze strony sąsiednich molekuł ośrodka (siły tarcia, bariery aktywacyjne). W rezultacie następuje absorpcja energii pola, która musi być zużyta na pokonanie tych przeciwiwzrostów. W konsekwencji zarówno polaryzacja, jak i przenikalność dielektryczna stają się wielkościami zespolonymi. Zjawisko opóźnienia reakcji układu na zmianę pola zewnętrznego nosi nazwę *zjawiska relaksacji dielektrycznej*. Dla jego opisu wprowadza się *funkcję relaksacji* $\Phi(t)$. W przypadku skokowej zmiany pola E , a więc włączenia lub wyłączenia pola E w pewnej chwili $t = 0$, można ją zdefiniować jako $\Phi(t) = \langle P(0) \cdot P(t) \rangle / P^2(0)$, gdzie $P(0)$ oznacza wartość polaryzacji układu przed zmianą pola, $P(t)$ po zmianie pola, zaś $\langle \dots \rangle$ oznacza średniowanie po zespole statystycznym.

W ogólności zespolona przenikalność dielektryczna, $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$, wiąże się z funkcją relaksacji następującą zależnością:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] dt. \quad (8.7)$$

Wiele zjawisk relaksacji dielektrycznej można dobrze opisać eksponencjalną funkcją relaksacji: $\Phi(t) \sim \exp(-t/\tau_D)$, gdzie stała czasowa τ_D nosi nazwę *czasu relaksacji dielektrycznej*. W takim przypadku otrzymujemy z równania (8.7) tzw. równanie Debye'a:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau_D}. \quad (8.8)$$

Wprowadzone dwie nowe wielkości: *przenikalność dielektryczna* $\epsilon''(\omega)$ oraz *straty dielektryczne* $\epsilon''(\omega)$, zdają sprawę z dynamicznego zachowania się molekuł dipolowych w układzie. ϵ'' nazywamy stratami dielektrycznymi, gdyż są one proporcjonalne do strat energii elektrycznej w dielektryku w postaci ciepła Joule'a. Wielkość $\delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ nosi nazwę *inkrementu dielektrycznego* i jest miarą amplitudy procesu relaksacyjnego; zgodnie z równaniem Onsagera (8.6) $\delta\epsilon \sim N_0\mu^2$, czyli inkrement jest zależny od liczby dipoli w jednostce objętości uczestniczących w procesie relaksacji.

Rozkładając równanie Debye'a na część rzeczywistą i urojoną, mamy:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}, \quad (8.9)$$

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2}. \quad (8.10)$$

Widać stąd, że straty dielektryczne stają się równe zero zarówno w granicy dużych, jak i małych częstotliwości. Natomiast w przypadku rzeczywistej części przenikalności dielektrycznej otrzymujemy:

$$\begin{aligned} \epsilon' &\rightarrow \epsilon_s & \text{dla } \omega &\rightarrow 0, \\ \epsilon' &\rightarrow \epsilon_\infty & \text{dla } \omega &\rightarrow \infty. \end{aligned}$$

W tym kontekście wychodzi wyraźnie interpretacja ϵ_s oraz ϵ_∞ . Stałą dielektryczną ϵ_s mierzymy więc przy częstościach dostatecznie niskich (tzn. gdy $\omega \ll 1/\tau_D$), natomiast ϵ_∞ jest wartością przenikalności dielektrycznej dielektryka, którą osiąga on dla częstości „nieskończenie dużych” z punktu widzenia relaksacji dipolowej, tj. spełniającej warunek $\omega \gg 1/\tau_D$.

Równania (8.9) i (8.10) przedstawione w skali półlogarytmicznej stanowią widma absorpcji i dyspersji dielektrycznej. Przykładem są tu wyniki uzyskane w laboratorium autora dla składowej równoległej ciekłego kryształu nematycznego, przedstawione na Rys. 8.5a, b. Te same wyniki można też przedstawić w formie tzw. diagramów Cole-Cole jako zależność: $\epsilon''(\epsilon')$ – zob. Rys. 8.5c. Po wyeliminowaniu z obu równań $\omega\tau_D$ otrzymujemy równanie okręgu:

$$\left[\epsilon' - \frac{1}{2}(\epsilon_s + \epsilon_\infty) \right]^2 + (\epsilon'')^2 = \left[\frac{1}{2}(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \right]^2. \quad (8.11)$$

W praktyce widma eksperymentalne nie stosują się dokładnie do równania Debye'a (co oznacza, że funkcja relaksacji nie jest prostą eksponentą czasu) i wprowadzane są pewne dodatkowe empiryczne parametry przy dopasowywaniu (fitowaniu) równań absorpcji i dyspersji do widm eksperymentalnych (zob. [2], rozdz. 5).

Zasadniczym celem badań procesów relaksacji dielektrycznej w układach molekularnych jest wyznaczenie czasu relaksacji dielektrycznej τ_D , np. z warunku $\nu_{\max} = 1/(2\pi\tau_D)$, gdzie ν_{\max} jest częstością odpowiadającą maksimum strat dielektrycznych ϵ''_{\max} . Ponieważ τ_D charakteryzuje dynamiczne własności makroskopowego układu molekuł polarnych, jego związek z molekularnym czasem korelacji τ_μ wymaga uwzględnienia pewnych poprawek zależnych od pola lokalnego [2]. W praktyce, wobec słabej znajomości pola lokalnego, utożsamia się τ_D z τ_μ .

Jak już wspomnieliśmy, polaryzacja orientacyjna nie nadaża za dostatecznie szybkimi zmianami pola elektrycznego z powodu oddziaływania molekuł z otaczającym ośrodkiem. W przypadku cieczy można mówić o rodzaju tarcia, jakiego doznaje rotująca molekula ze strony otaczającego ciągłego ośrodka. Dla ciał stałych natomiast można rozważać pewien dyskretny rozkład potencjału wokół molekuły, wynikający z anizotropii oddziaływań pomiędzy sąsiednimi cząsteczkami zajmującymi węzły sieci krystalicznej. W pierwszym przypadku można interpretować τ_D jako czas potrzebny cząsteczce na obrót o kąt rzędu π . W drugim przypadku natomiast, przy założeniu „natychmiastowości” przeskoków pomiędzy minimami

potencjału, τ_D jest czasem oczekiwania molekuly na impuls energii pozwalający jej pokonać barierę potencjału. Oczywiście, czas relaksacji jest silnie zależny od temperatury, co na ogół wyraża się, stosując wzór Arrheniusa:

$$\tau_D = \tau_0 \exp(\Delta H/RT), \quad (8.12)$$

gdzie τ_0 przyjmuje się jako stałą niezależną od temperatury, R – stałą gazową, zaś ΔH jest entalpią aktywacji.

Powyzsza interpretacja czasu relaksacji wskazuje, że winien on być czułym parametrem zmian zachodzących w układzie molekularnym przy przejściu fazowym. Należy oczekiwać, że w temperaturze przejścia fazowego następować będzie zarówno skokowa zmiana τ_D , jak i różna będzie jego temperaturowa zależność w obu sąsiadujących fazach, czyli różnić się będą nachylenia wykresu aktywacyjnego $\bar{\alpha}(\ln\tau_D)/\bar{\alpha}(1/T)$ wynikającego z różnych wartości barier aktywacyjnych hamujących rotację molekularną w obu fazach. Ilustrują to Rys. 8.3a i 8.6, na których przedstawiono wyniki badania procesów relaksacji w fazie nematycznej i fazach smektycznych ciekłych kryształów.

8.3. Metodyka pomiarów dielektrycznych

Procesy relaksacji dielektrycznej przypadają na różne zakresy częstości widma fal elektromagnetycznych. Zależy to od budowy cząsteczek, stanu skupienia substancji, temperatury, ciśnienia itp. W związku z tym muszą być stosowane różne techniki pomiarowe przy różnych zakresach częstości. Powolne procesy relaksacji, które zachodzą w polimerach i wielu makromolekularnych związkach organicznych, szczególnie w pobliżu przejścia do stanu szklistego, można rejestrować, mierząc prąd rozładowania kondensatora z próbką w funkcji czasu, co jest równoważne pomiarowi funkcji relaksacji. Korzystając z równania (8.7), można stąd obliczyć zespoloną przenikalność dielektryczną próbki. Przy częstościach z zakresu fal radiowych (~ 1 kHz – ~ 10 MHz) stosuje się powszechnie analizatory impedancji, które „przemiatają” widmo w danym zakresie częstości, dostarczając wartości $\epsilon'(\nu)$ i $\epsilon''(\nu)$. Kondensator z próbką wykazującą straty dielektryczne (głównie wywołane procesem relaksacji) stanowi część obwodu RLC i jest równoważny równoległemu połączeniu pojemności i oporności. Przykład tak otrzymanego widma pokazany jest w podrozdziale 8.4.1 na Rys. 8.4. Tego typu spektrometry dielektryczne produkowane są przez kilka firm, np. Hewlett Packard, Solatron, General Radio i inne.

Przy częstościach powyżej 10 MHz pojawiają się problemy związane z trudnym do skompensowania wpływem indukcyjności na mierzoną impedancję (głównie od kabli łączących kondensator pomiarowy z przyrządem). Niemniej dostępne są analizatory impedancji pokrywające zakres częstości aż do ok. 2 GHz ($2 \cdot 10^9$ Hz).

Inny rodzaj spektrometru dielektrycznego stanowi układ oparty na technice rejestracji sygnałów pola elektrycznego w domenie czasowej, znany w skrócie jako TDS lub TDR (od anglojęzycznej nazwy *Time Domain Spectroscopy* lub *Time Domain Reflectometry*). Jego zasada jest prosta: z generatora wysyłany jest sygnał szybko narastającego napięcia, który rozchodzi się wzdłuż linii koaksjalnej o małej średnicy (~ 7 mm). Na końcu (na ogół) linii znajduje się próbka, falowód zaś poza nią jest otwarty (TDS) lub zwarty na krótko (TDR). Sygnał odbity od powierzchni próbki lub od zwieracza biegnie z powrotem w kierunku generatora. Oczywiście, jego kształt został zmodyfikowany na skutek oddziaływania pola elektrycznego z próbką. Oba impulsy, padający i odbity, są rejestrowane przez specjalny oscyloskop sprzężony z komputerem. Stosunek obu sygnałów jest następnie poddawany transformacji Fouriera, co pozwala przejść do domeny częstości. Spektrometry tego typu wymagają nie-

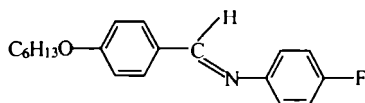
wielkich ilości próbek (~0,1 ml) i pokrywają zakres częstotliwości od 10 MHz do 10 GHz. Dokładny opis zasady działania spektrometru TDS można znaleźć w literaturze [3,7].

8.4. Przykłady badań dielektrycznych

8.4.1. Przejścia fazowe w badaniach dielektrycznych ciekłych kryształów

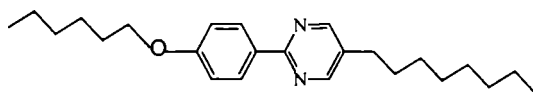
W ciekłych kryształach o złożonym polimorfizmie mogą występować przejścia fazowe I rodzaju, w których następuje skokowa zmiana wszystkich parametrów fizycznych substancji, w tym także przenikalności dielektrycznej i wyznaczanych na jej podstawie innych wielkościach, jak czasy relaksacji czy bariery aktywacyjne dla rotacji molekularnych. Zdarzają się jednak przejścia (głównie II rodzaju), w których dostrzeżenie wpływu przejścia na mierzone wielkości nie zawsze jest sprawą trywialną. Pokażemy tutaj dwa przykłady ilustrujące powyższe uwagi.

W przypadku *p*-heksyloksy-benzelideno-*p*'-fluoroaniliny (w skrócie FAB-OC6) o wzorze:

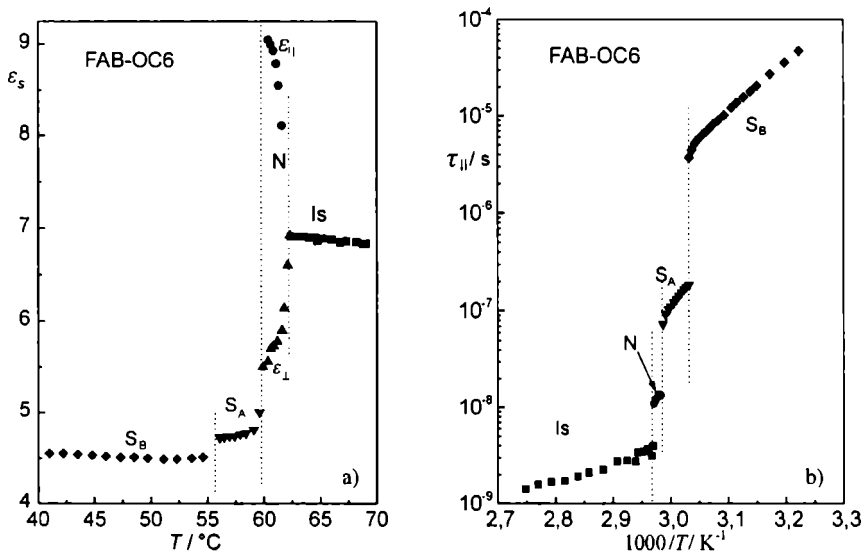


występuje następująca sekwencja faz: kryształ-smektyk B (S_B)–smektyk A (S_A), nematyk (N)–ciecz izotropowa. W badaniach dielektrycznych tej substancji [8] wszystkie przejścia są dobrze widoczne (rys. 8.3a), chociaż przejście S_A –N jest często traktowane jako II rodzaju. Również czasy relaksacji charakteryzujące rotację molekuł wokół osi krótkich w poszczególnych fazach zmieniają się skokowo w przejściach – Rys. 8.3b.

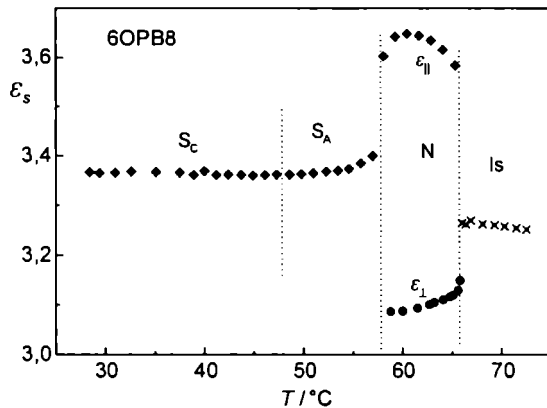
W przypadku innej substancji, 2-(4-heksyloksyfenylo)-5-oktylo-piryminy (6OPB8), o wzorze:



obserwuje się następującą sekwencję faz: K – S_C – S_A –N–I. Przejście S_C – S_A jest prawdopodobnie przejściem II rodzaju i nie jest widoczne w pomiarach kalorymetrycznych. W pomiarach statycznej stałej dielektrycznej (Rys. 8.4) nie udało się go zaobserwować ze względu na to, że próbka zorientowana zewnętrznym polem magnetycznym w fazie N traciła orientację po przejściu do fazy smektycznej i można było mierzyć jedynie pewną uśrednioną przenikalność (tak jak dla próbki proszkowej). Okazuje się jednak, że w przejściu S_C – S_A zmieniają się parametry charakteryzujące dynamikę rotacyjną molekuł.

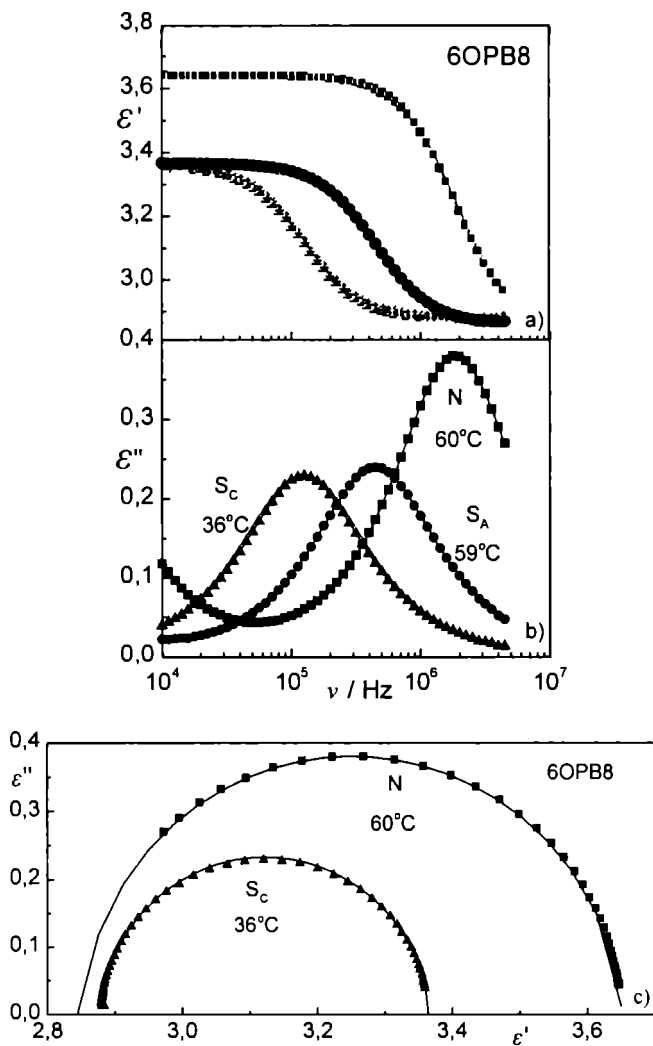


Rys. 8.3. a) Temperaturowa zależność przenikalności dielektrycznej w różnych fazach FAB-OC6; b) wykres czasu relaksacji charakteryzującego rotację molekul wokół osi krótkiej (w skali logarytmicznej) od odwrotności temperatury dla poszczególnych faz. W obu przypadkach przejścia fazowe są dobrze widoczne (na podstawie [9])

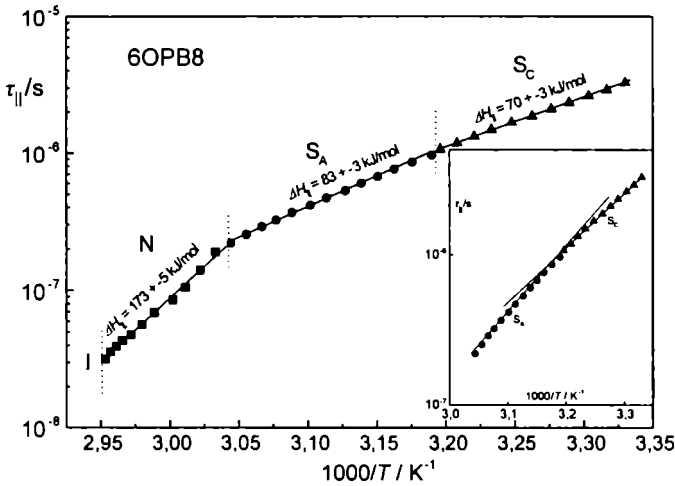


Rys. 8.4. Temperaturowa zależność statycznej stałej dielektrycznej 6OPB8 w różnych fazach. Pomiar wykonano przy obniżaniu temperatury. W fazie N próbka była orientowana polem magnetycznym, co pozwoliło mierzyć obie składowe tensora przenikalności dielektrycznej. Przy przejściu do fazy S_A orientacja polem stała się nieskuteczna i mierzono pewną uśrednioną przenikalność (na podstawie [9])

Rys. 8.5 przedstawia przykładowe widma dielektryczne otrzymane dla 6OPB8 w różnych fazach ciekłokrystalicznych przy użyciu analizatora impedancji. Przedstawiono je w postaci krzywych dyspersji (Rys. 8.5a), krzywych absorpcji (Rys. 8.5b) oraz diagramu Cole-Cole (Rys. 8.5c). Dopasowując równania Debye'a do punktów pomiarowych, wyznaczono czasy relaksacji dielektrycznej dla wielu temperatur.



Rys. 8.5. Widmo dyspersji a) i absorpcji b) dielektrycznej w fazie N, S_A i S_C 60PB8. Do punktów dofitowano równania (8.9) i (8.10) z czasami relaksacji τ_i : $8,54 \cdot 10^{-8}$ s (N), $3,67 \cdot 10^{-7}$ s (S_A) i $1,48 \cdot 10^{-6}$ s (S_C); c) te same widma przedstawione w formie diagramu Cole-Cole (na podstawie [9])



Rys. 8.6. Wykres aktywacyjny dla procesu relaksacji dielektrycznej związanego z rotacją molekuł 6OPB8 wokół osi krótkiej w fazie N, S_A i S_C . Podano również wartości entalpii aktywacji dla tego procesu w poszczególnych fazach. Wstawka pokazuje w powiększonej skali zmianę nachylenia prostych dopasowanych do punktów w obu fazach smektycznych. Wyznaczona stąd temperatura przejścia dobrze zgadza się z wartością otrzymaną z obserwacji tekstury pod mikroskopem polaryzacyjnym (na podstawie [9])

Rys. 8.6 przedstawia wykres aktywacyjny dla wszystkich faz 6OPB8. Dopasowanie równania Arrheniusa do punktów w fazach S_C i S_A pozwala wyznaczyć temperaturę przejścia jako przecięcie obu prostych (por. wstawkę na Rys. 8.6). Tak otrzymana temperatura przejścia dobrze zgadza się z wyznaczoną na podstawie obserwacji tekstury pod mikroskopem polaryzacyjnym. W podobny sposób można było określić punkty przejść fazowych w funkcji ciśnienia [9].

8.5. Literatura

- [1] A. Chelkowski, *Fizyka dielektryków*, PWN, Warszawa 1979.
- [2] *Fizyka chemiczna*, red. J.M. Janik, PWN, Warszawa 1989.
- [3] S. Urban, *Spektroskopia dielektryczna [w:] Fizyczne metody badań w biologii, medycynie i ochronie środowiska*, red. A.Z. Hrynkiewicz i E. Rokita, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [4] C. Kittel, *Wstęp do fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1999.
- [5] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.* 58, 1486 (1936).
- [6] W. Maier, G. Meier, *Z. Naturforsch.* 16a, 262, 470 (1961).
- [7] *Relaxation Phenomena*, eds. W. Haase and S. Wróbel, Springer, 2003.
- [8] S. Urban, B. Gestblom, C. Gandolfo, C.A. Veracini, *Z. Naturforsch.* 57a, 819 (2002).
- [9] J. Czub, S. Pawlus, M. Sekuła, S. Urban, A. Würflinger, R. Dąbrowski, *Z. Naturforsch.* 58a, 333 (2003).