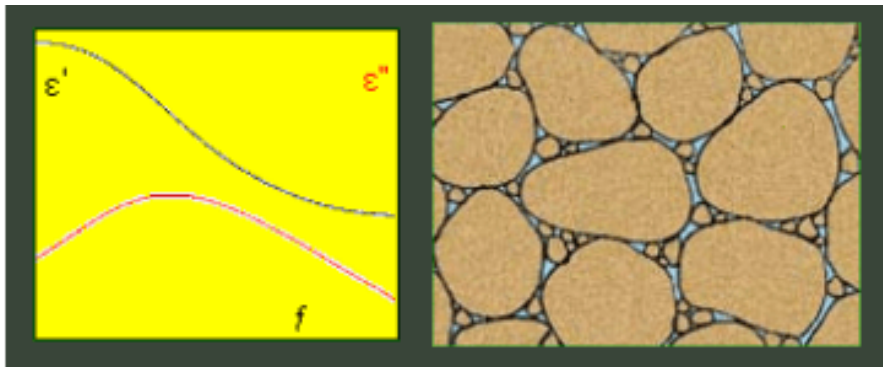


Πτυχιακή Εργασία

Θέμα: Διηλεκτρική φασματοσκοπία σε δείγματα θαλάσσιων βράχων από τη βορειοανατολική Σικελία και τον Κορινθιακό κόλπο



Κοτσικώρος Ιωάννης
ΑΜ: 105

Εισηγητές:
Δ. Τριάντης
Φ. Βαλλιανάτος

Μάιος 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	Σελ 1
2. Η ΤΕΧΝΙΚΗ ΤΗΣ ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ	Σελ 4
2.1 Γενική περιγραφή, πλεονεκτήματα-εφαρμογές	Σελ 4
2.2 Γενικοί ορισμοί	Σελ 5
2.3 Η διηλεκτρική απόκριση σε πεδίο συχνοτήτων	Σελ 10
2.4 Χαρακτηρισμός ετερογενών συστημάτων με την διηλεκτρική φασματοσκοπία	Σελ 16
2.5 Τα ισοδύναμα RC κυκλώματα	Σελ 21
2.6 Η ηλεκτρική αγωγιμότητα	Σελ 22
3. Η ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΚΑΙ ΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	Σελ 24
3.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης και διαδικασιών για την λήψη Διηλεκτρικών μετρήσεων	Σελ 24
3.2 Γεωλογική περιγραφή των δειγμάτων	Σελ 29
3.3 Η μεθοδολογία των μετρήσεων	Σελ 30
4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ	Σελ 33
4.1 Μια συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων Της διηλεκτρικής απόκρισης στα δείγματα AT και ML.	Σελ 33
4.2 Ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης των ενυδατωμένων δειγμάτων	Σελ 41
4.3 Η μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$ μετά την θέρμανση των δειγμάτων	Σελ 45
4.4 Η μεταβολή των παραμέτρων της ac αγωγιμότητας μετά την θέρμανση των δειγμάτων	Σελ 52
4.5 Η διηλεκτρική απόκριση των εντελώς ξηρών δειγμάτων	Σελ 55
5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	Σελ 58
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ	Σελ 60

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα πτυχιακή εργασία με τίτλο: «ΔΙΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΣΕ ΒΡΑΧΟΥΣ ΓΗΙΝΩΝ ΦΛΟΙΩΝ ΑΠΟ ΤΗ ΒΟΡΕΙΟΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΣΙΚΕΛΙΑ ΚΑΙ ΤΟΝ ΚΟΡΙΝΘΙΑΚΟ ΚΟΛΠΟ», πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ελέγχου & Μελέτης Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων Υλικών του Τμήματος Ηλεκτρονικής του Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Αθηνάς, από τον Οκτώβριο του 2003 μέχρι τον Απρίλιο του 2004, μετά το τέλος της πρακτικής άσκησης, που επίσης πραγματοποίησα στο ανωτέρω Εργαστήριο. Τόσο η πρακτική άσκηση, όσο και η εκπόνηση της πτυχιακής εργασίας έγινε στα πλαίσια της ερευνητικής συνεργασίας μεταξύ των Εργαστηρίων Ελέγχου & Μελέτης Ηλεκτρικών Ιδιοτήτων Υλικών του Τμήματος Ηλεκτρονικής, και Γεωφυσικής του Department of Natural Resources & Environment, Technological Educational Institution of Crete, Chania. Τα δείγματα των γεωλικών που μελετήθηκαν παραχωρήθηκαν από το Department of Geography and Earth Sciences, του Brunel University.

Ευχαριστίες εκφράζω, στον Καθηγητή Δ. Τριάντη και τον Αναπληρωτή Καθηγητή Φ. Βαλλιανάτο, τόσο για την υπόδειξη του θέματος όσο και για τις σημαντικές παρατηρήσεις τους, στον Επίκουρο Καθηγητή Κ. Αναστασιάδη για τις σημαντικές οδηγίες κατά την συγγραφή της πτυχιακή μου εργασίας, στον υποψήφιο Διδάκτορα Η. Σταύρακα για την πολύπλευρη προσφορά τόσο κατά την εκπαίδευση μου σε θέματα μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας κατά τη διάρκεια της πρακτικής μου άσκησης όσο και για σημαντικές οδηγίες κατά τη διάρκεια της εκπόνησης και συγγραφής της πτυχιακής μου εργασίας και στον πτυχιούχο Ηλεκτρονικό Π. Κυριαζή για την βοήθεια του στην επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

Ιωάννης Κοτσικόρος

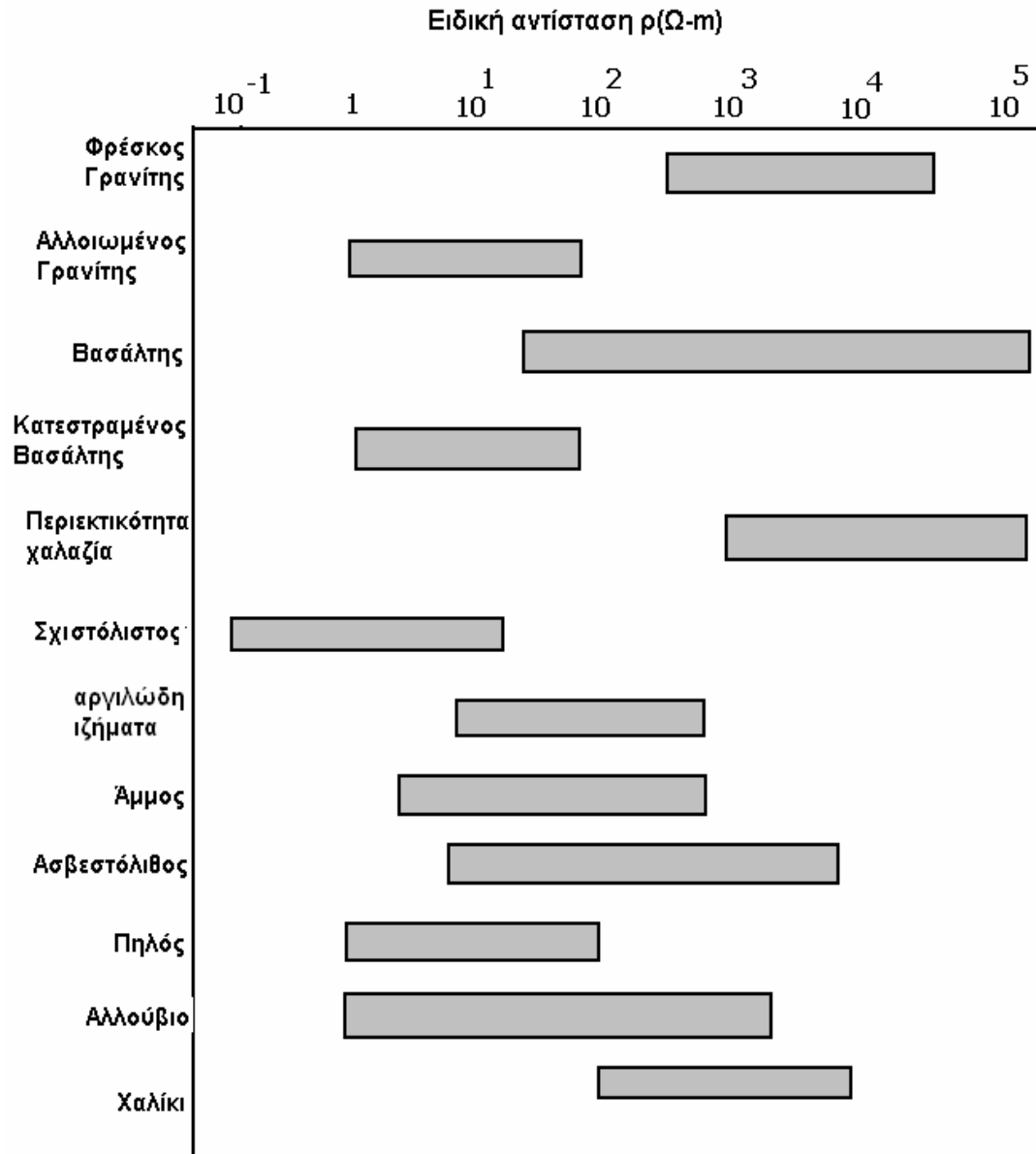
Αθήνα Μάιος 2004

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ηλεκτρικές ιδιότητες των γεωυλικών είναι μεγάλου ενδιαφέροντος τόσο για την εξερεύνηση των φυσικών διαδικασιών του εσωτερικού της γης, όσο και για την εξερεύνηση της ρηχής κρούστας, της γης. Λόγω της ραγδαίας ανάπτυξης των μεθόδων των μαγνητοτελουρικών και των εναλλασσόμενων ρευμάτων, η ηλεκτρική απεικόνιση των γεωλογικών δομών έχει γίνει αποφασιστική στην επίλυση πολλών προβλημάτων έρευνας. Ο έλεγχος των ηλεκτρικών ιδιοτήτων μπορεί να είναι πολύ χρήσιμος για τον έλεγχο της ρύπανσης των πετρωμάτων (Roberts & Lin 1997), όπως επίσης και σε μελέτες πρόβλεψης σεισμού (Mogi 1985). Πολλές θεωρητικές και πειραματικές μελέτες όσο αφορά τις διηλεκτρικές ιδιότητες τυπικών βράχων 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 χαρακτηριστικό γεωυλικό στο κενό είναι ένας καλός μονωτής με μια χαμηλή αγωγιμότητα που φθάνει μέχρι την τάξη του 10^{-10} S/m, αλλά τα διαποτισμένα μέχρι κορεσμού δείγματα μπορούν να έχουν υψηλές τιμές αγωγιμότητας που φτάνουν μέχρι την τάξη του 1S/m. Η ειδική αντίσταση μπορεί να πάρει τιμές μέσα από μια ευρεία περιοχή τιμών (βλέπε σχήμα 1.1). Τα μεταλλεύματα είναι περισσότερο αγωγίμα και η ειδική αντίσταση των βράχων ελέγχεται από την προσρόφηση νερού, ειδικά στους ιζηματογενείς βράχους και τα μη σταθεροποιημένα ιζήματα. Στα ανωτέρω γεωυλικά, υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ του πορώδους και της ειδικής αντίστασης, που περιγράφεται από το νόμο του Archie, σύμφωνα με τον οποίο όταν έχουμε αυξημένο πορώδες παρατηρείται αύξηση της ειδικής αντίστασης.

Οι αρχές της φυσικής, της στερεάς κατάστασης, της φυσικής των ανομοιογενών μέσων και της φυσικής και χημείας των επιφανειών, χρησιμοποιείται για την ερμηνεία των ηλεκτρικών φασμάτων των βράχων. Ας σημειωθεί ότι η ηλεκτρική συμπεριφορά των ξηρών βράχων και του ύδατος που περικλείεται στον όγκο του είναι αρκετά τετριμμένη και ακολουθεί τις γνωστές θεωρίες των στερεών διηλεκτρικών και των πολικών υγρών. Συγχρόνως, οι βράχοι οι διαποτισμένοι με νερό, παρουσιάζουν ασυνήθιστα διηλεκτρικά φάσματα, τεράστια στατική πόλωση και ασυνήθιστα μεγάλους χρόνους αποκατάστασης.



Σχήμα 1.1. Σειρά των ειδικών αντιστάσεων για τους βράχους και τα ιζήματα

Όλα αυτά τα μη αποδεκτά φαινόμενα σχετίζονται από τις φυσικές και χημικές διαδικασίες στη στερεά-υγρή διεπαφή, και μπορούν να θεωρηθούν ως συνεισφορές φαινομένων επιφάνειας στη μιγαδική ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός πορώδους συστήματος. Η διεπιφανειακή πόλωση (interfacial polarization - IP) συμβαίνει σε υλικά τα οποία έχουν διαφορετικές φάσεις (ανομοιογενή). Με εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου, φορτία που μπορεί να υπάρχουν ελεύθερα στο υλικό για διάφορους λόγους, μετακινούνται μέχρι τις διεπιφάνειες των φάσεων με αποτέλεσμα τη δημιουργία μεγάλων διπόλων στο εσωτερικό του υλικού. Το ανωτέρω φαινόμενο

είναι γνωστό ως φαινόμενο Maxwell – Wagner (MW) (Maxwell 1892, Wagner 1914). Η διεπιφανειακή πόλωση είναι ένα σύνηθες φαινόμενο στους βράχους, δεδομένου ότι διαθέτουν αρκετά ελεύθερα φορτία στη δομή τους, λόγω υγρασίας.

2.1 Γενική περιγραφή, πλεονεκτήματα-εφαρμογές

Οι διηλεκτρικές ιδιότητες αφορούν την ικανότητα ενός υλικού να πολώνεται κάτω από την επίδραση ενός ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Η πολωσιμότητα των υλικών εξαρτάται από τη δομή και τις μοριακές ιδιότητες, και επομένως οι διηλεκτρικές μετρήσεις μπορούν να παρέχουν σχετικές πληροφορίες για τα ανωτέρω. Η τεχνική μετρήσεων των διηλεκτρικών ιδιοτήτων είναι γνωστή ως διηλεκτρική φασματοσκοπία (MacDonald.1987, Jonscher, 1983)

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 υλικών. Έχει επίσης πλεονεκτήματα που μπορούν να είναι ιδιαίτερου οφέλους στο χαρακτηρισμό, την κατασκευή και τον ποιοτικό έλεγχο των φαρμακευτικών ειδών, καθώς επίσης και για το χαρακτηρισμό των βιολογικών συστημάτων και των διεπαφών.

Η διηλεκτρική φασματοσκοπία έχει μερικά πλεονεκτήματα τα οποία παραθέτουμε ακολούθως:

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

2.2 Γενικοί ορισμοί

Η εφαρμογή ενός ηλεκτρικού πεδίου σε ένα υλικό προκαλεί αφ' ενός την αμετάκλητη μετακίνηση και αφ' ετέρου την αντιστρέψιμη μετατόπιση των ηλεκτρικών φορτίων. Η ειδική αγωγιμότητα σ χαρακτηρίζει την πρώτη διαδικασία σε σχέση με την διηλεκτρική σταθερά ϵ που χαρακτηρίζει την δεύτερη διαδικασία. Ας σημειωθεί ότι η διηλεκτρική σταθερά είναι μια μακροσκοπική ποσότητα που καθορίζει το πως επιδρά το ηλεκτρικό πεδίο στην πόλωση του υλικού. Το άνυσμα της πόλωσης P ενός υλικού, ορίζεται ως η προκαλούμενη ηλεκτρική ροπή p των διπόλων ανά μονάδα όγκου.

$$p = \sum_{i=1}^n q_i \cdot r_i \quad (2.1)$$

Το άνυσμα της διηλεκτρικής μετατόπισης D συσχετίζεται με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο E και την πόλωση P από την σχέση:

$$D = \epsilon_0 \cdot E + P \quad (2.2)$$

όπου ϵ_0 η διηλεκτρική σταθερά του κενού. Οι προαναφερθείσες ποσότητες E , D , σ και ϵ_0 εκφράζονται σε μονάδες SI ως εξής: V/m , C/m^2 , S/m και F/m , αντίστοιχα, ενώ τα μεγέθη P και E εκφράζονται με την ίδια μονάδα.

Η διηλεκτρική μετατόπιση D συνδέεται συνήθως γραμμικά με το εφαρμοσμένο ηλεκτρικό πεδίο E . Επομένως τα ανύσματα D και E μπορούν να συσχετιστούν χρησιμοποιώντας μια σταθερά αναλογίας που ονομάζεται σχετική διηλεκτρική σταθερά και συμβολίζεται με ϵ_r . Έτσι έχουμε:

$$D = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot E \quad (2.3)$$

Επιπλέον, με το συνδυασμό των σχέσεων (2.2) και (2.3) τα ανύσματα P και E μπορούν να συσχετιστούν όπως:

$$P = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E = \chi \cdot \epsilon_0 \cdot E \quad (2.4)$$

όπου χ είναι η διηλεκτρική επιδεκτικότητα του υλικού, η οποία εκφράζει το ποσό της πόλωσης που παράγει επί του υλικού ένα συγκεκριμένο ηλεκτρικό πεδίο.

Η συνολική πυκνότητα του ηλεκτρικού ρεύματος που οφείλεται στο εφαρμοσμένου ηλεκτρικό πεδίο, παρέχεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$J = \sigma \cdot E + \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial t} \quad (2.5)$$

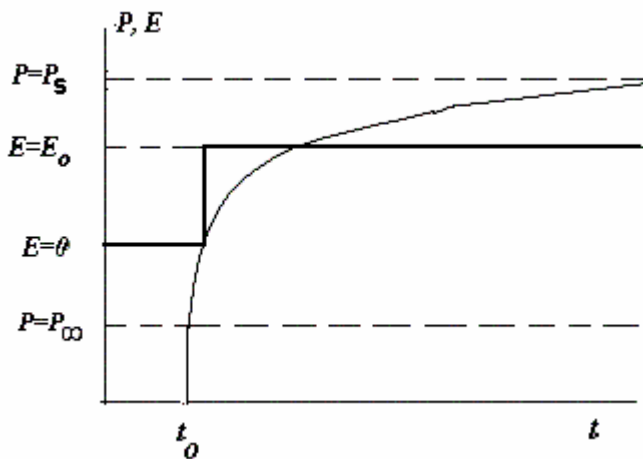
Η εξίσωση (2.5) παρουσιάζει τη συμβολή της πόλωσης στο συνολικό ρεύμα μέσω του υλικού.

Η πόλωση στα υλικά μπορεί να οφείλεται σε διάφορους μηχανισμούς γνωστούς όπως:

❖ ηλεκτρονική

- ❖ ιοντική
- ❖ ατομική πόλωση
- ❖ πόλωση διπόλων
- ❖ διεπιφανειακή πόλωση και
- ❖ hopping.

Από αυτούς, οι πρώτοι τρεις μηχανισμοί είναι πολύ γρηγορότεροι από τους άλλους. Ο χρόνος που διαρκούν αυτοί οι μηχανισμοί μικρότεροι από 10^{-13} s. Αντίθετα, οι διεπιφανειακές και hopping πολώσεις είναι αργές και διαρκούν 10^{-3} έως 10^4 s περίπου, ανάλογα με τη φύση του υλικού. Επομένως, όταν εφαρμόζεται ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο, η συνολική πόλωση του υλικού ποικίλλει, όπως παραστατικά φαίνεται στο σχήμα 2.1



Σχήμα 2.1. Χρονική εξάρτηση της πόλωσης όταν εφαρμόζεται ένα σταθερό ηλεκτρικό πεδίο E_0 την χρονική στιγμή $t=t_0$.

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:

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

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

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

Με αντικατάσταση της εξίσωσης (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:

$$P(t) = \{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cdot g(t - t_0)\} \cdot E_0 \quad (2.7)$$

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:

$$P(t) = \varepsilon_0(\varepsilon_\infty - 1) \cdot E(t) + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t f(t - \tau) \cdot E(\tau) d\tau \quad (2.8)$$

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 (2.5) και (2.8), η συνολική πυκνότητα ρεύματος $J(t)$ λόγω ενός σταθερού ηλεκτρικού πεδίου μπορεί να γραφτεί ως εξής,


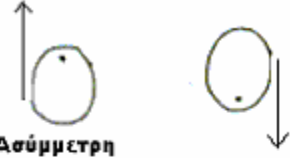
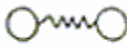
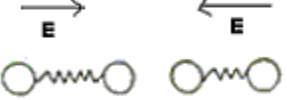

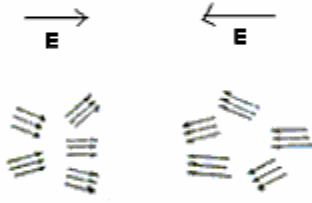
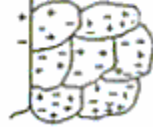
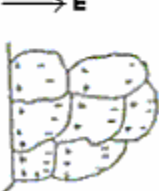
$$J(t) = \sigma \cdot E(t) + \varepsilon_0 [\varepsilon_\infty \cdot \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) \quad (2.9)$$

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 $f(t)$.

Στο σχήμα 2.2 περιγράφονται οι μηχανισμοί πόλωσης που αναπτύσσονται στα διηλεκτρικά υλικά και ακολουθεί μια σύντομη αναφορά.

Απουσία εξωτερικού πεδίου	Παρουσία εξωτερικού πεδίου
<p>Άτομο</p>  <p>Πυρήνας Ηλεκτρονικό νέφος</p>	 <p>Ασύμμετρη κατανομή Ασύμμετρη 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 2.2. Μηχανισμοί πόλωσης διηλεκτρικών α) ηλεκτρονική, β) ιοντική, γ) προσανατολισμού, δ) διεπιφανειακή.

Ηλεκτρονική Πόλωση: Η ηλεκτρονική πόλωση είναι αποτέλεσμα της μετατόπισης του ηλεκτρονικού νέφους, λόγω εφαρμογής εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου. Η μετατόπιση του ηλεκτρονικού νέφους εξαρτάται από την ένταση του

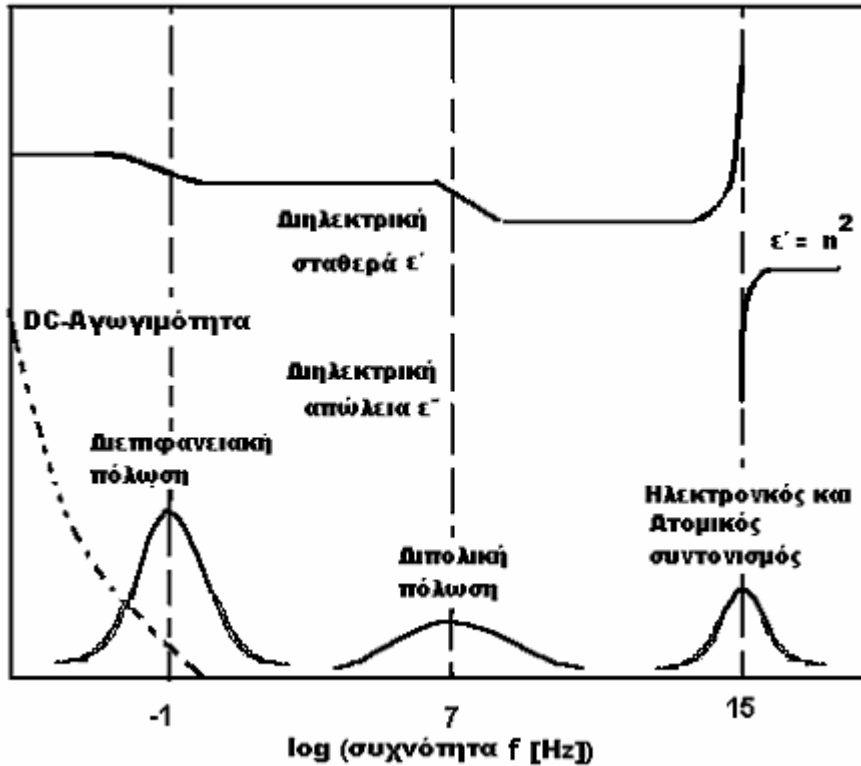
ηλεκτρικού πεδίου και τις δυνάμεις έλξεις των ηλεκτρονίων από τον πυρήνα που καθορίζουν την πολωσιμότητα (ηλεκτρονική ή ιοντική πολωσιμότητα) των ατόμων.

Ατομική ή ιοντική πόλωση: Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου έχει ως αποτέλεσμα τα άτομα (ή ιόντα) να μετατοπίζονται από τη θέση ισορροπίας τους δημιουργώντας ατομική ή ιοντική πολωσιμότητα.

Πόλωση προσανατολισμού: Στην περίπτωση την οποία υλικό που αποτελείται από πολικά μόρια, βρεθεί υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου εκτός από την ιοντική πόλωση εμφανίζει και πόλωση προσανατολισμού, η οποία οφείλεται στην δυνατότητα που παρουσιάζουν τα δίπολα να περιστραφούν και να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνση του πεδίου. Η πόλωση προσανατολισμού εξαρτάται από τη θερμοκρασία σε αντίθεση με την ηλεκτρονική και την ιοντική πόλωση. Η δυνατότητα των πολικών μορίων να προσανατολιστούν παρεμποδίζεται από την θερμική κίνησή τους. Όσο υψηλότερη είναι η θερμοκρασία τόσο μικρότερος είναι ο βαθμός προσανατολισμού.

Διεπιφανειακή πόλωση: Η διεπιφανειακή πόλωση (interfacial polarization) συμβαίνει σε υλικά τα οποία έχουν διαφορετικές φάσεις (ανομοιογενή). Με την εφαρμογή του ηλεκτρικού πεδίου τα ελεύθερα φορτία (φορτία χώρου) μετακινούνται μέχρι τα όρια κάθε φάσης (ενδοεπιφάνειες) όπου και προσανατολίζονται με αποτέλεσμα την αύξηση της πόλωσης του υλικού που αποκαλείται πόλωση Maxwell-Wagner-Sillars –MWS(Hedving 1977) και λόγω παρουσίας υγρασίας στους πόρους και τις ρωγμές τα οποία υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου μετακινούνται μέσα στο υλικό και γίνονται έτσι η αιτία εμφάνισης ηλεκτρικής αγωγιμότητας συνεχούς. Οι φορείς φορτίου παγιδευμένοι σε περιοχές διαφορετικής αγωγιμότητας δημιουργούν πόλωση MWS (συμπεριφέρονται σαν μεγάλα δίπολα).

Οι μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης σε συνάρτηση της συχνότητας, όπως εμφανίζονται στη διηλεκτρική φασματοσκοπία παρουσιάζονται στο σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Μηχανισμοί διηλεκτρικής αποκατάστασης

2.3 Η διηλεκτρική απόκριση σε πεδίο συχνοτήτων

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

$$E(t) = E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.10)$$

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 με αντικατάσταση της σχέσης (2.10) στην (2.8), η διηλεκτρική μετατόπιση $D(t)$ μπορεί να εκφραστεί στην ακόλουθη μορφή:

$$D(t) = \epsilon_0 \left\{ \epsilon_\infty + \int_0^\infty f(t) \cdot \exp(-j\omega t) dt \right\} E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.11)$$

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 (2.11) γράφεται:

$$D(t) = \epsilon_0 \{ \epsilon_{\infty} + \chi(\omega) \} E_0 \exp(j\omega t) \quad (2.12)$$

όποτε 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:

$$\begin{aligned} J(\omega) &= \sigma \cdot E(\omega) + j\omega [\epsilon_0 \cdot \epsilon_{\infty} + \epsilon_0 \{ \chi'(\omega) - j\chi''(\omega) \}] E(\omega) = \\ & j\omega \epsilon_0 \left[\epsilon_{\infty} + \chi'(\omega) - j \left\{ \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} + \chi''(\omega) \right\} \right] E(\omega) = \\ & j\omega \epsilon_0 [\epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)] E(\omega) \end{aligned} \quad (2.13)$$

όπου

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_{\infty} + \chi'(\omega) \quad (2.14)$$

και

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega} + \chi''(\omega) \quad (2.15)$$

είναι το πραγματικό μέρος και το φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς αντίστοιχα, η οποία εκφράζεται ως:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega) \quad (2.16)$$

Η $\epsilon'(\omega)$ και $\epsilon''(\omega)$ 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 $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \cdot \omega}$ 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)..

2.3.1 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:

$$f(t) = \frac{\Delta\epsilon}{\tau} \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.17)$$

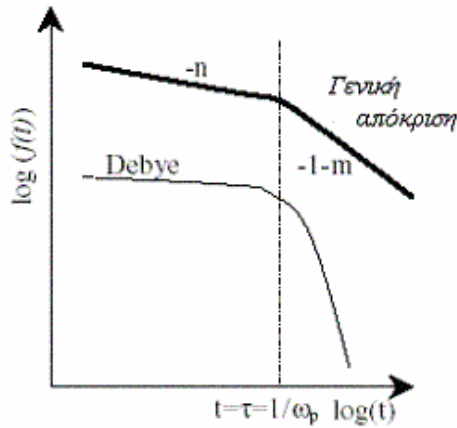
$$\chi(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.18)$$

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

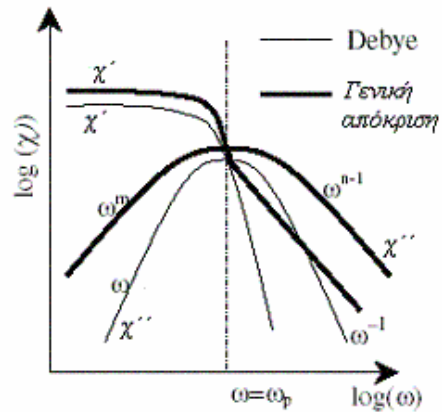
$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_{\infty} \quad (2.19)$$

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 2.4 και 2.5 αντίστοιχα (Ekanayake 2003).



Σχήμα 2.4. Η εξάρτηση της συνάρτησης διηλεκτρικής απόκρισης με το χρόνο

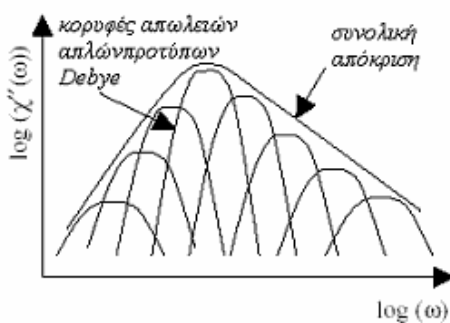


Σχήμα 2.5. Η εξάρτηση της συνάρτησης διηλεκτρικής απόκρισης με τη συχνότητα.

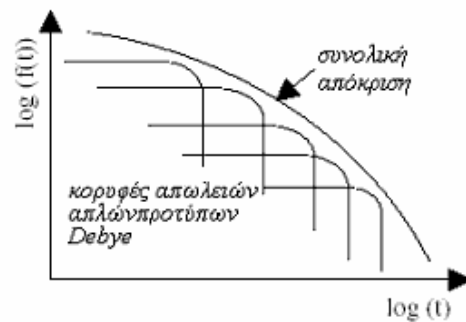
Οι διηλεκτρικές αποκρίσεις που αποκλίνουν από την ιδανική συμπεριφορά Debye, μπορούν συνήθως να ερμηνευθούν από την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης. Εδώ, η συνολική απόκριση διαμορφώνεται από την άθροιση πολλών απλών διαδικασιών Debye όπως περιγράφεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\chi(\omega) = \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (2.20)$$

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 2.6 και 2.7 (Ekanayake 2003)..



Σχήμα 2.6 Απεικόνιση της $\chi''(\omega)$ για όχι-Debye πρότυπα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης



Σχήμα 2.7 Απεικόνιση της $f(t)$ για όχι-Debye πρότυπα με κατανομή των χρόνων αποκατάστασης.

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.

2.3.2 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 (2.8), ή έντονες, όπως στο σχήμα (2.9), 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:

$$\chi''(\omega) \propto \omega^m \quad \text{για} \quad \omega \ll \omega_p \quad (2.21)$$

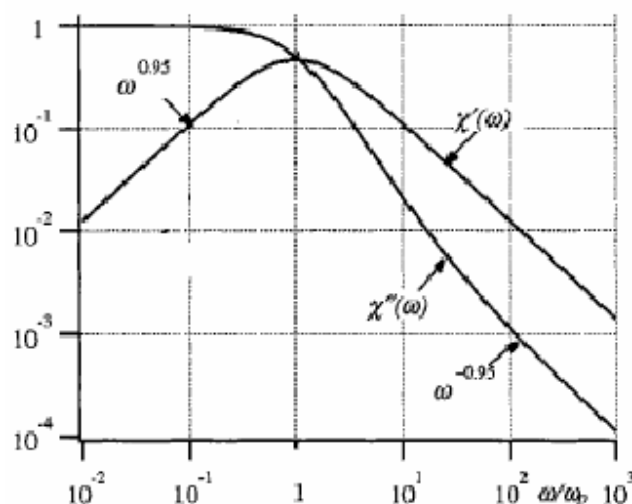
και

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n-1} \quad \text{για} \quad \omega \gg \omega_p \quad (2.22)$$

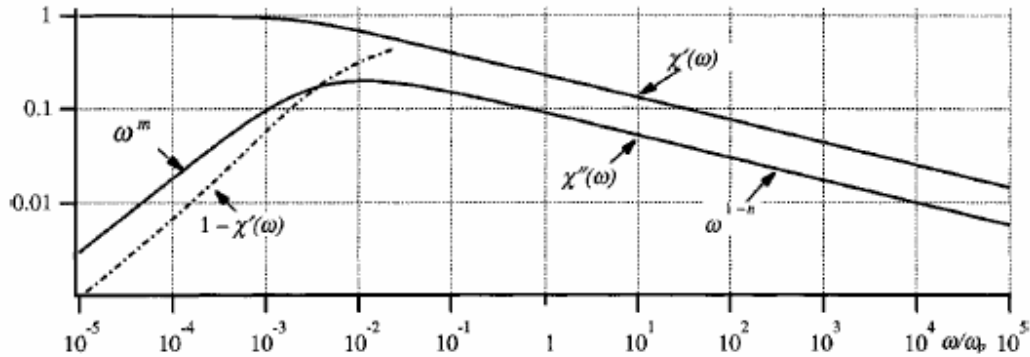
όπου οι εκθέτες m και n λαμβάνουν τιμές μεταξύ 0 έως 1. Η διηλεκτρική διαφορά $\chi(0) - \chi'(\omega)$ κάτω από την κορυφή απώλειας ακολουθεί τη συμπληρωματική σχέση δύναμη-νόμου

$$\chi(0) - \chi'(\omega) = \tan(m\pi/2) \cdot \chi''(\omega) \quad (2.23)$$

που παρουσιάζεται με την διακεκομμένη γραμμή στα σχήματα 2.8 και 2.9.

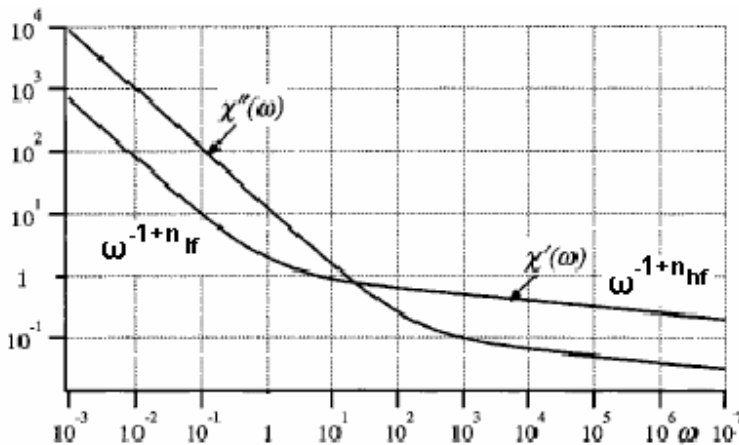


Σχήμα 2.8. Μια απόκριση κοντινή σε αποκαταστάσεις προτύπου Debye (Jonscher 1999).



Σχήμα 2.9. 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 αντί 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 2.10.



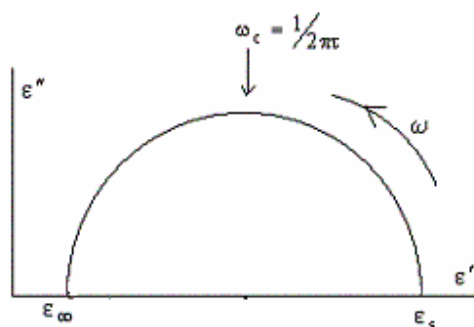
Σχήμα 2.10. Η διηλεκτρική συμπεριφορά ενός υλικού στο οποίο οι αργά κινούμενοι φορείς όπως τα ιόντα ή hopping ηλεκτρόνια εξουσιάζουν στη διηλεκτρική απόκριση. Δεν υπάρχει καμία αιχμή απώλειας, δεδομένου ότι καμία διπολική διαδικασία δεν περιλαμβάνεται. Αντ'

αυτού το χαμηλής συχνότητας μέρος ακολουθεί έναν άλλο νόμο δύναμης του τύπου της εξίσωσης (2.22) με έναν πολύ μικρότερο εκθέτη n_{lf} για το πεδίο πολύ χαμηλών συχνοτήτων (Jonscher 1999).

2.4 Χαρακτηρισμός ετερογενών συστημάτων με την διηλεκτρική φασματοσκοπία

2.4.1 Το cole-cole διάγραμμα.

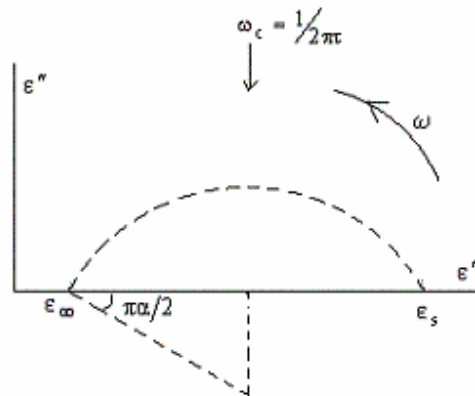
Για την ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης χρησιμοποιείται επίσης το διάγραμμα σε μιγαδικό επίπεδο ή όπως αλλιώς αποκαλείται Cole-Cole διάγραμμα ή διάγραμμα Argand. Στο Cole-Cole διάγραμμα ο παράγοντας απωλειών ϵ'' (φανταστικό μέρος της μιγαδικής διηλεκτρικής σταθεράς) σχεδιάζεται σε συνάρτηση με 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 2.11.



Σχήμα 2.11. 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 (βλέπε σχήμα 2.12). Δηλαδή έχουμε μια

συμμετρική κατανομή των χρόνων αποκατάστασης γύρω από μια κυρίαρχη χρονική σταθερά.



Σχήμα 2.12. 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).

2.4.2 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:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + j\omega\tau} \quad (2.24)$$

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

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.25)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \cdot \omega \cdot \tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (2.26)$$

Η γραφική απεικόνιση της ε'' σε συνάρτηση με την ε' (cole-cole διάγραμμα), όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενα είναι ημικύκλιο (σχήμα 2.11).

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad 0 < \alpha < 1 \quad (2.27)$$

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:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon \left[1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2] \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.28)$$

και

$$\varepsilon'' = \frac{\Delta\varepsilon \left[(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \sin[\pi(1-\alpha)/2] \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \cdot \cos[\pi(1-\alpha)/2] + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (2.29)$$

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 $\pi\alpha/2$.

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + j\omega\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta < 1 \quad (2.30)$$

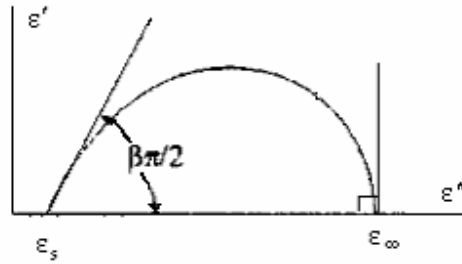
ενώ το πραγματικό και φανταστικό της μέρος παρέχονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\Theta) \cdot \cos^\beta \Theta \quad (2.31)$$

$$\varepsilon'' = \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\Theta) \cdot \cos^\beta \Theta \quad (2.32)$$

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 2.13)



Σχήμα 2.13. Το Cole-Cole διάγραμμα για αποκαταστάσεις κατά το πρότυπο Davidson-Cole

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

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{\left[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}\right]^\beta}, \quad 0 < \alpha < 1, \quad 0 < \beta < 1 \quad (2.33)$$

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):

$$f_m = f_0 \left[\tan\left(\frac{1}{1+\beta} \cdot \frac{\pi}{2}\right) \right]^{\frac{1}{1-\alpha}} \quad (2.34)$$

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

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \gamma^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \cos(\beta\theta) \quad (2.35)$$

και

$$\varepsilon'' = \gamma^{-\beta/2} \cdot \Delta\varepsilon \cdot \sin(\beta\theta) \quad (2.36)$$

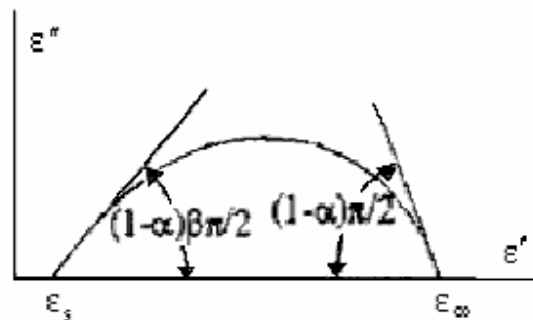
όπου

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

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 2.14).



Σχήμα 2.14. 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 $-(1-\alpha) \cdot \pi/2$, ενώ στο όριο των χαμηλών συχνοτήτων υπάρχει γραμμική συσχέτιση ε' και ε'' με κλίση $(1-\alpha) \cdot \beta \cdot \pi/2$ (βλέπε σχήμα 2.14).

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. Εντούτοις, οι φυσικές έννοιες των σχετικών παραμέτρων που καθορίζουν την κατανομή των χρόνων αποκατάστασης

πρέπει να τυγχάνουν ιδιαίτερης συζήτησης. Περαιτέρω, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι διαφορετικές πολύ-παράμετροι μπορεί να ταιριάσουν με ίδια πειραματικά δεδομένα.

2.5 Τα ισοδύναμα RC κυκλώματα.

Οποιοσδήποτε τύπος εξάρτησης των ϵ' και ϵ'' με την συχνότητα μπορεί να προσεγγιστεί εύκολα από έναν κατάλληλο συνδυασμό αντιστάσεων R και χωρητικότητων C , ο οποίος καλείται ισοδύναμο κύκλωμα.

Ειδικότερα, ο διαποτισμένος με νερό βράχος μπορεί να θεωρηθεί ως ένα δικτύωμα από μιγαδικές αντιστάσεις (εμπέδιση Z), που συνδέονται με τον πορώδη χώρο, που είναι διαποτισμένος μερικώς ή πλήρως από το υγρή κατάσταση. Τα grains είναι καλά διηλεκτρικά και έτσι οι κύριες αγωγίμες οδοί ακολουθούν τους πόρους και τις πιθανές ρωγμές.

Ένα καλά σχεδιασμένο ισοδύναμο κύκλωμα που μπορεί να δώσει κάποια ένδειξη του γενικού προτύπου της αγωγιμότητας και της πόλωσης προτείνεται από τους (Ruffet *et al.* 1991a, Ruffet 1993, Roberts & Tyburezy 1994). Εντούτοις, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι διαφορετικά ισοδύναμα κυκλώματα μπορούν να καταδείξουν πρακτικά την ίδια συμπεριφορά εξάρτησης από την συχνότητα (Von Hippel 1954). Αυτό σημαίνει ότι η προσέγγιση ισοδύναμου κυκλώματος δεν δίνει μια μοναδική λύση, και μόνο φυσικά πειράματα υπό διάφορες συνθήκες μπορούν να αποκαλύψουν τους αληθινούς φυσικούς μηχανισμούς της αγωγιμότητας και της πόλωσης.

Συνήθως υποτίθεται ότι η ωμική αγωγιμότητα είναι μια μη αντιστρέψιμη διαδικασία και ότι η διηλεκτρική πόλωση, αφ' ετέρου, μπορεί να προκληθεί μόνο από την αντιστρέψιμη μετατόπιση των φορτίων.

Η κατάσταση είναι κάπως διαφορετική στα θερμοδυναμικώς ανοικτά συστήματα, όπου διάφορες ροές παράγονται από την εφαρμογή ενός φυσικού πεδίου (θερμοδυναμική δύναμη). Σύμφωνα με τη θερμοδυναμική των μη αναστρέψιμων διαδικασιών (De Groot & Mazur 1967), η αλληλεπίδραση των ροών παράγει κάποια αντιστρέψιμη συμβολή στη διαδικασία όπως η ηλεκτρική πόλωση. Παραδείγματος χάριν, η παρέμβαση των μη αναστρέψιμων διαδικασιών της μετανάστευσης και της διάχυσης μπορεί να παραγάγει ηλεκτρική πόλωση στους βράχους, οι οποίοι μπορούν σε γενικές γραμμές να εξηγήσουν τέτοια ασυνήθιστα αποτελέσματα όπως την ταυτόχρονη αύξηση και της διηλεκτρικής

σταθεράς και της αγωγιμότητας. Τέτοια φαινόμενα είναι αδύνατα να εξηγηθούν από τη στατική προσέγγιση αφού, σύμφωνα με αυτήν την προσέγγιση, όσο υψηλότερη η ωμική αγωγιμότητα ενός συστήματος είναι, τόσο λιγότερες είναι οι πιθανότητες για μια τοπική συσσώρευση των φορτίων, π.χ. για την πόλωση.

2.6 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:

$$J(t) = \frac{\partial D(t)}{\partial t} + \sigma \cdot E(t) = \epsilon_0 [\epsilon_\infty \delta(t) + f(t)] \cdot E(t) + \sigma \cdot E(t) \quad (2.37)$$

Τα δύο μέρη της πυκνότητας ρεύματος της εξίσωσης 2.37 είναι η στιγμιαία πυκνότητα ρεύματος οφειλόμενη στον χωρητικό χαρακτήρα: $\epsilon_0 \cdot \epsilon_\infty \cdot \delta(t)$ και η πυκνότητα ρεύματος οφειλόμενη στην dc αγωγιμότητα του υλικού, αντίστοιχα. Η πυκνότητα ρεύματος λόγω της πόλωσης υλικών δίνεται από τη συνάρτηση διηλεκτρικής απόκρισης $f(t)$.

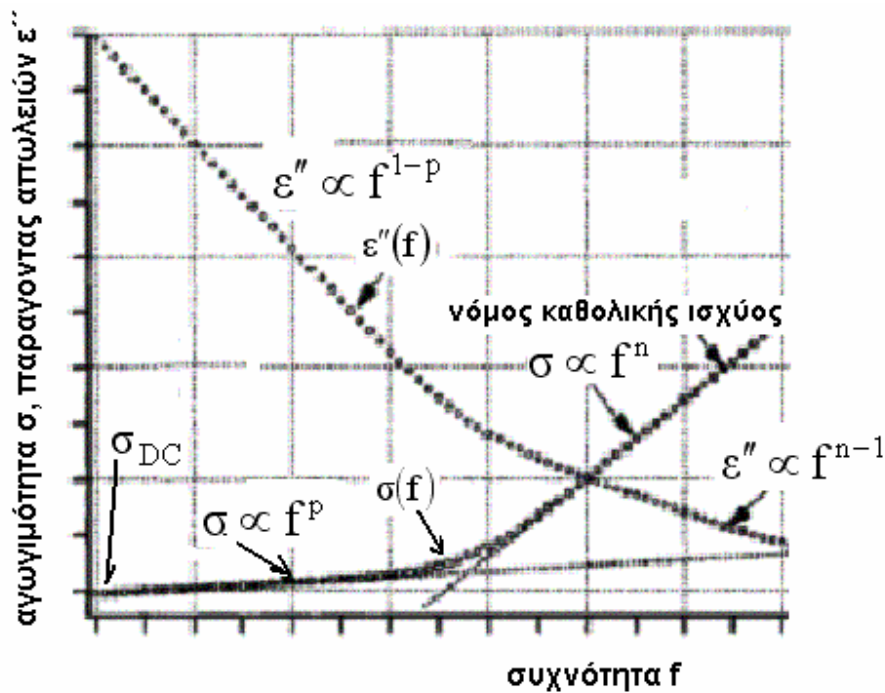
2.6.1 Η ιοντική αγωγιμότητα.

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, συμπεριλαμβανομένων και πολλών πολυμερών. 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. Ακραία παραδείγματα είναι οι αποκαλούμενοι «γρήγοροι ιοντικοί αγωγοί». 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. Οι γρήγοροι ιοντικοί αγωγοί, αφ' ετέρου, έχουν το πλέγμα τους σημαντικές πυκνότητες πλεγματικών κενών, έτσι ώστε δεν είναι

απαραίτητο να σχηματίζονται ενδογενώς τέτοια κενά. Έτσι η ιοντική κίνηση μπορεί να προχωρήσει μεταξύ των προϋπαρχόντων κενών και αυτό απαιτεί μια πολύ χαμηλότερη ενέργεια. Κατά συνέπεια οι αγωγιμότητες των γρήγορων ιοντικών αγωγών μπορούν να είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες των συνηθισμένων ιοντικών στερεών.

Ένα αντιπροσωπευτικό διάγραμμα διηλεκτρικής απόκρισης ιοντικών αγωγών, της αγωγιμότητας $\sigma(f)$, και του παράγοντα απωλειών $\varepsilon''(\omega)$ παρουσιάζεται στο σχήμα 2.15.



Σχήμα 2.15. 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 $p \ll 1$, και μια περιοχή όπου ένας νόμος δύναμης $\sigma \propto f^n$ και $\varepsilon'' \propto f^{1-n} \omega^n$ 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.

3. Η πειραματική διαδικασία και τα δείγματα

3.1 Περιγραφή της πειραματικής διάταξης και διαδικασιών για την λήψη Διηλεκτρικών μετρήσεων.

3.1.1. Γενική περιγραφή

Για την λήψη των διηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιήθηκε η γέφυρα διηλεκτρικών μετρήσεων Agilent 4284A (20 Hz - 1 MHz). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά σχεδιασμένο κλωβό ώστε να διατηρούνται σε σταθερές συνθήκες θερμοκρασίας και υγρασίας. Μέσα στον κλωβό είναι προσαρμοσμένος και ο υποδοχέας (holder) δειγμάτων Agilent 16421B. Ο έλεγχος του συστήματος γίνεται από Η/Υ εφοδιασμένο με το κατάλληλο λογισμικό για τον ορισμό των παραμέτρων του πειράματος αλλά και την αρχική τους επεξεργασία. Στο σχήμα 3.1 παρουσιάζεται φωτογραφία της γέφυρας.

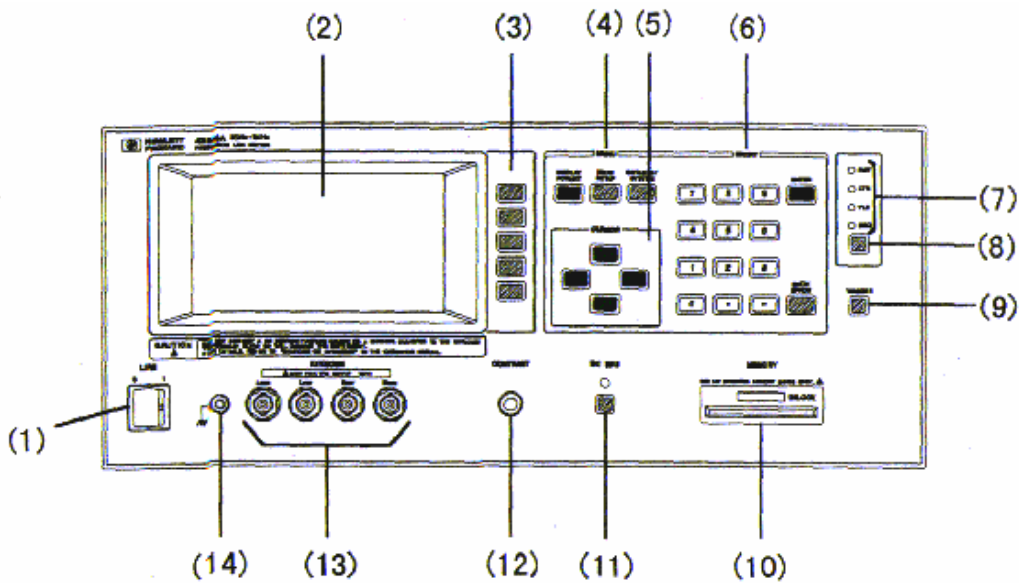


Σχήμα 3.1 Φωτογραφία της γέφυρας

3.1.2 Διαδικασία βαθμονόμησης.

Σε ένα σύστημα μετρήσεων που είναι ευαίσθητο στη μεταβολή οποιασδήποτε πειραματικής συνθήκης (υγρασία, παραλληλία εδρών δειγμάτων, θερμοκρασία κ.α) είναι αυτονόητη η ανάγκη της σωστής λειτουργίας όλων των εξαρτημάτων που συμμετέχουν σ' αυτό. Σε ότι αφορά τη γέφυρα και τον υποδοχέα δειγμάτων ο κατασκευαστής παρέχει πληροφορίες για τον τρόπο που πρέπει να γίνεται η βαθμονόμηση πριν από κάθε χρήση. Η βαθμονόμηση αφορά κατ' αρχήν τη λειτουργία της γέφυρας LCR και στη συνέχεια τη λειτουργία της σε συνδυασμό με τον υποδοχέα δειγμάτων.

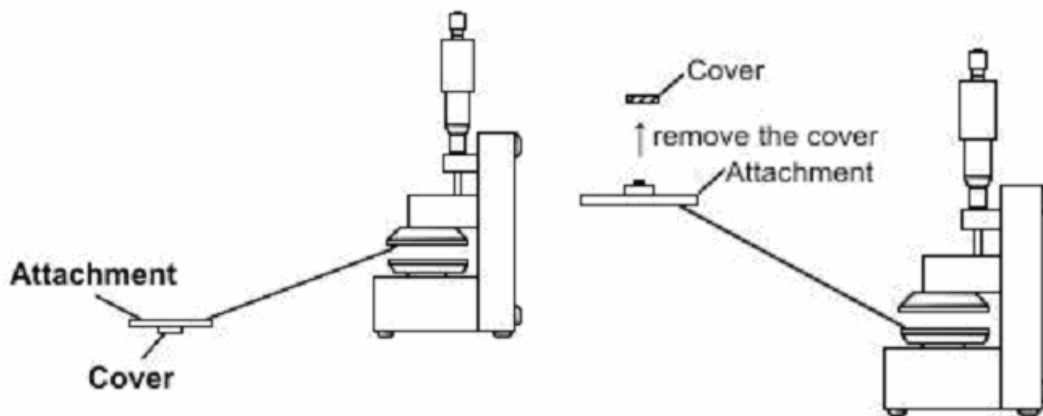
Η περιγραφή της διαδικασίας βαθμονόμησης θα γίνει με τη βοήθεια του σχήματος 3.2



Σχήμα 3.2 Σχηματικό διάγραμμα της γέφυρας

1. Στο κυρίως μενού της γέφυρας (display format) (4) με τα βελάκια επιλέγουμε τη λειτουργία που θέλουμε να κάνουμε. Για να ρυθμίσουμε τη λειτουργία αυτή χρησιμοποιούμε τους 5 κάθετους διακόπτες στα δεξιά του Panel (3).
2. Γίνεται πολύς καλός καθαρισμός του ηλεκτροδίου που θα τοποθετηθεί στον υποδοχέα.
3. Η διαδικασία του correction ξεκινάει επιλέγοντας Meas setup (4) και στην συνέχεια επιλέγοντας το δεύτερο από τα κάθετα (correction) (2,3)
4. Επιλέγουμε με τα βελάκια Open και Sort και από τα κάθετα επιλέγουμε off (2,5)
5. Τοποθετούμε το ηλεκτρόδιο στην πάνω μεριά, με το καπάκι να βλέπει προς τα κάτω. Κατεβάζουμε το μικρόμετρο έως ότου να ακουμπήσει το ηλεκτρόδιο. Στην συνέχεια κλείνουμε τον κλωβό και με τα βελάκια πάμε στο open και επιλέγουμε από τα κάθετα κουμπιά Meas open. Περιμένουμε 90 sec μέχρι να ακουστεί ένας προειδοποιητικός ήχος. Όταν ακουστεί ο ήχος επιλέγουμε από τα κάθετα κουμπιά το πρώτο (on).

6. Ανοίγουμε το κλωβό και γυρίζουμε ανάποδα το ηλεκτρόδιο αφαιρώντας το καπάκι. Κατεβάζουμε το μικρόμετρο μέχρι να ακουμπήσει το ηλεκτρόδιο και τοποθετούμε το κλωβό. Με τα βελάκια επιλέγουμε Sort και επιλέγουμε από τα κάθετα κουμπιά Meas Sort. Περιμένουμε 90 sec μέχρι να ακουστεί ένας προειδοποιητικός ήχος. Όταν ακουστεί ο ήχος επιλέγουμε από τα κάθετα κουμπιά το πρώτο (on).



Σχήμα 3.3 Διαδικασία βαθμονόμησης του μετρητικού συστήματος

7. Από τα οριζόντια κουμπιά επιλέγουμε Display format.
8. Το Open και το Sort θεωρούμε ότι έχουν τελειώσει όταν στην οθόνη της γέφυρας αναγράφει measurement completed.
9. Ανοίγουμε το κλωβό και αφαιρούμε το δίσκο του correction.
10. Όταν το μικρόμετρο είναι στη θέση 0 ή 0,1 και στην οθόνη της γέφυρας παρατηρούμε ότι είμαστε ανάμεσα στις τιμές 12-17 δεν έχουμε πρόβλημα. Το correction έχει γίνει με επιτυχία. Μετά κοιτούμε και τις υπόλοιπες συχνότητες για να δούμε εάν είναι μέσα στο όριο.

3.1.3. Χαρακτηριστικά Γέφυρας.

Η γέφυρα LCR (4284A) μετράει δύο συνιστώσες της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς (παραμέτρους) σε κάθε ένα κύκλο εργασίας. Τα μετρούμενα μεγέθη είναι τα παρακάτω:

Κύριες – Άμεσες παράμετροι.

[Z]	απόλυτη τιμή της εμπέδισης
[Y]	απόλυτη τιμή της επιδεκτικότητας
L	αυτεπαγωγή
C	χωρητικότητα
R	αντίσταση
G	αγωγιμότητα

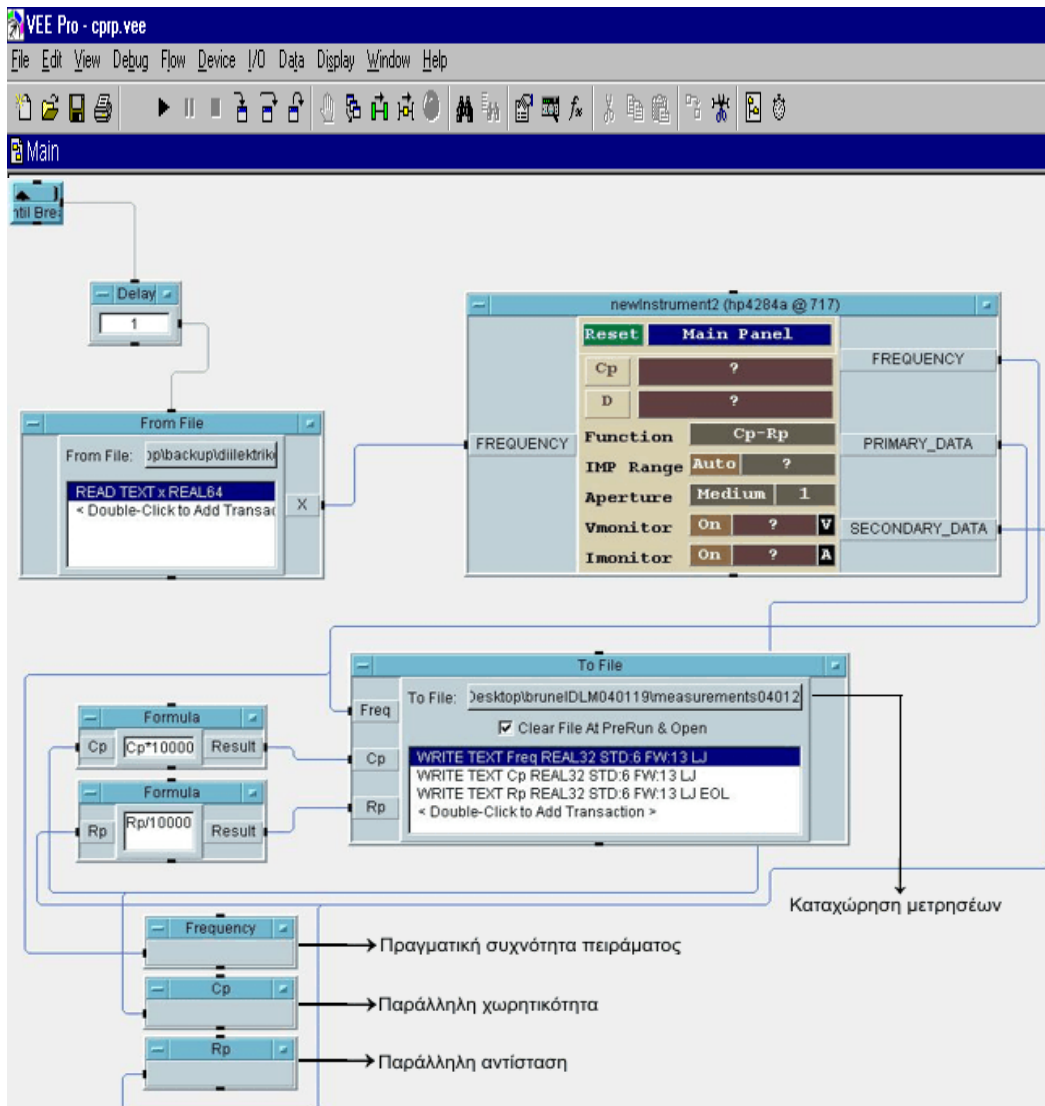
Δευτερεύουσες – Έμμεσες παράμετροι

D	συντελεστής απωλειών
Q	συντελεστής ποιότητας
RS	ισοδύναμη αντίσταση σειράς
Rp	ισοδύναμη παράλληλη αντίσταση
X	αντίδραση
B	επιδεκτικότητα
θ	γωνία φάσης

Το αποτέλεσμα μέτρησης της κύριας παραμέτρου βρίσκεται στην πάνω γραμμή και τα αποτελέσματα μέτρησης της δευτερεύουσας παραμέτρου βρίσκονται στην κάτω γραμμή.

3.1.4. Πρόγραμμα-Λειτουργία μετρήσεων

Για την πραγματοποίηση διηλεκτρικών μετρήσεων χρησιμοποιούνται 2 προγράμματα: 1) Cp-Rp.vee και 2) Cs-D.vee Το Cp-Rp.vee το χρησιμοποιούμε όταν θέλουμε να κάνουμε μέτρηση με επαφή και μετρούμε Cp-Rp. και το Cs-D.vee όταν θέλουμε να κάνουμε μέτρηση με κενό και μετρούμε Cs-D. Στην συνέχεια ανοίγουμε το αντίστοιχο πρόγραμμα και πριν ξεκινήσει η πειραματική διαδικασία καθορίζουμε το φάκελο που θα αποθηκευτούν οι μετρήσεις δίνοντάς του όνομα με κατάληξη txt “όνομα.txt”. Στην συνέχεια τρέχουμε το πρόγραμμα πιέζοντας το κουμπί run και μόλις τελειώσει η διαδικασία εμφανίζεται ένα παράθυρο όπου επιλέγουμε close.



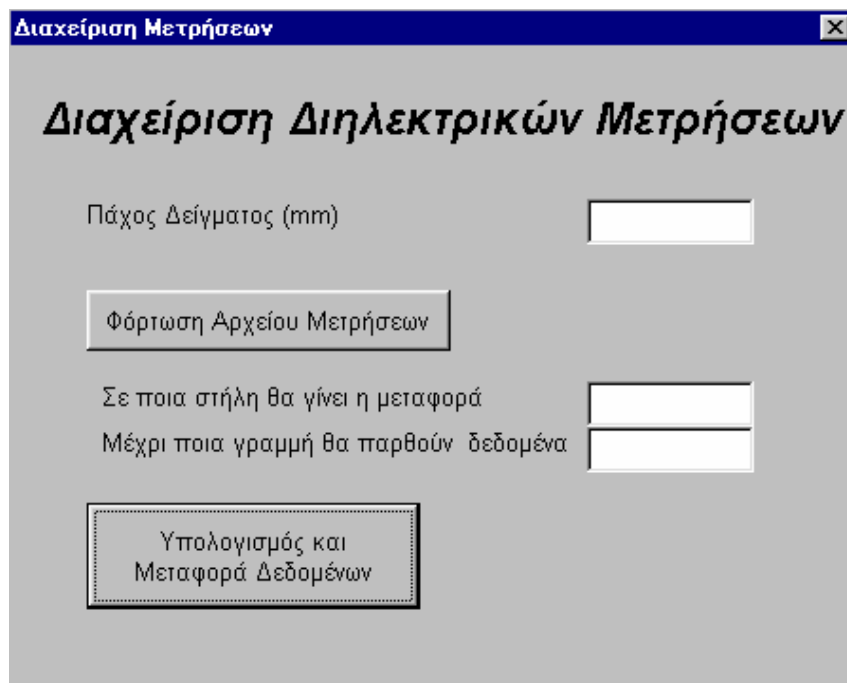
Σχήμα 3.4: Στιγμιότυπο του προγράμματος λήψης διηλεκτρικών μετρήσεων. Σύντομη περιγραφή των κυριότερων σημείων του.

3.1.5. Πρόγραμμα-διαχείριση μετρήσεων.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζετε το πρόγραμμα με το οποίο γίνεται η προεξεργασία των δεδομένων του κάθε πειράματος. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι μετά από κάθε πείραμα υπάρχει ένα αρχικό στάδιο βασικής επεξεργασίας κατά το οποίο τα δεδομένα μεταφέρονται στα εκάστοτε χρησιμοποιούμενα προγράμματα επεξεργασίας και ανάλυσης δεδομένων. Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω οι μετρήσεις του κάθε πειράματος είναι αποθηκευμένες με τη μορφή TXT, οπότε με τη βοήθεια του συγκεκριμένου

προγράμματος θα μπορέσουμε να μεταφέρουμε τα δεδομένα στο excel για να μπορέσουμε να αξιοποιήσουμε τα δεδομένα. Για την πραγματοποίηση του σκοπού αυτού θα πρέπει να:

- 1) Γράψουμε το πάχος του εκάστοτε δείγματος
- 2) Να κάνουμε τη φόρτωση των αρχείων από το φάκελο που είναι αποθηκευμένα τα δεδομένα
- 3) Σε ποια στήλη επιθυμούμε να τοποθετηθούν τα δεδομένα
- 4) και μέχρι ποια γραμμή επιθυμούμε να παρθούν τα δεδομένα (από 1MHz έως 20Hz)



Σχήμα 3.5: Στιγμιότυπο προγράμματος μεταφοράς και προ-επεξεργασίας μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας σε κατάλληλη μορφή για χρήση από προγράμματα ανάλυσης και διαχείρισης πειραματικών δεδομένων.

3.2 Γεωλογική περιγραφή των δειγμάτων

Τα γεωυλικά αυτά είναι ιζήματα μαγνησίου και σιδήρου συλλεγμένα από υφάλους της ολόκαινης περιόδου από τις ακτές της βορειοανατολικής Σικελίας (περιοχή Aci Trezza) που από τώρα και στο εξής θα αναφέρεται με την κωδικοποίηση AT και το δεύτερο από τον κόλπο Κορινθιακό (περιοχή Manra Litharia) που από τώρα και στο εξής θα αναφέρεται με την κωδικοποίηση ML. Στο

σχήμα 3.6 παρουσιάζεται μια ενδεικτική φωτογραφία ενός δείγματος από το γεωυλικό AT και στο σχήμα 3.7 παραθέτουμε την αντίστοιχη φωτογραφία δείγματος ML.



Σχήμα 3.6: Φωτογραφία δείγματος AT



Σχήμα 3.7: Φωτογραφία δείγματος ML

Προέρχονται (Kershaw 2000) από απομεινάρια εκτεταμένων καλλιεργειών που στερεοποιήθηκαν σε απόκρημνους βράχους και αποτελούνται από διάφορα πετρώματα. Τα κοράλλια καλύπτουν μεγάλο μέρος των σκοπέλων ενώ παράλληλα αποτελούνται από απολιθωμένα σκουλήκια και κοράλλια. Τα πλαίσια σκοπέλων γειμίζουν με το λεπτόκοκκο ασβεστόχο ίζημα μαζί με τσιμέντο καθώς επίσης και μικρά ποσά λεπτών κόκκων άμμου και λάσπης.

3.3 Η μεθοδολογία των μετρήσεων

Δυο βασικές εργαστηριακές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στα υπό μελέτη δείγματα AT και ML. Οι πρώτες μετρήσεις έγιναν σε ενυδατωμένα δείγματα χωρίς να υποστούν καμιά προγενέστερη θέρμανση προκειμένου να τους αφαιρεθούν τα μόρια νερού που διανέμονται στον όγκο του υλικού. Η δεύτερη σειρά μετρήσεων έγινε στα ίδια δείγματα σε κατάσταση εντελώς ξηρών δειγμάτων. Η ξήρανση επιτεύχθηκε με θέρμανση των δειγμάτων, επί 6 ώρες σε θερμοκρασία 400K σε ειδικό θάλαμο θέρμανσης.

Οι διηλεκτρικές μετρήσεις στα ξηρά δείγματα, έγιναν αμέσως μετά την έξοδο των δειγμάτων (2 min) από το θάλαμο θέρμανσης. Στο χρονικό διάστημα των 2 min έγινε μέτρηση βάρους του δείγματος και αφού απέκτησαν την θερμοκρασία περιβάλλοντος (295K) τοποθετήθηκαν στην κυψέλη διηλεκτρικών μετρήσεων (dielectric test fixture).

Οι μετρήσεις βάρους πριν και μετά την θέρμανση των δειγμάτων, έδειξαν ότι το water content ανέρχεται σε ποσοστά 0,52% και 0,44% για τα δείγματα AT και ML αντίστοιχα. Αυτή η διαφορά δηλώνει ότι το δείγμα AT προσροφά μεγαλύτερη ποσότητα νερού απ ότι το δείγμα ML.

Προκειμένου να ελεγχθεί ότι η απορρόφηση νερού δεν είναι μόνο επιφανειακή διαδικασία, αλλά μια διαδικασία που συμμετέχει όλος ο όγκος του υλικού, έγιναν μετρήσεις βάρους πριν και μετά την θέρμανση των δειγμάτων για δείγματα διαφορετικού όγκου και της ίδιας επιφάνειας. Τα αποτελέσματα των ποσοστών του water content, βρέθηκαν τα ίδια, για καθένα από τα υπό μελέτη δείγματα. Αυτό δείχνει ότι τα μόρια του νερού προσροφούνται από τον συνολικό όγκο του υλικού.

Η ζύγιση των δειγμάτων έγινε με ζυγό ακριβείας Precisa (σειρά XT220 μοντέλο 320XTOP) ο οποίος έχει ακρίβεια 0.1mg ενώ μπορεί και ζυγίζει μέχρι 220g.

Τέλος μια τρίτη σειρά μετρήσεων βάρους των δειγμάτων και dielectric permittivity measurements έγιναν, αφού τα δείγματα μετά την θέρμανση τους παρέμειναν επί 1 έως 2 ημέρες σε συνθήκες ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος θερμοκρασίας 295K και σχετικής υγρασίας 70%. Το χαρακτηριστικό είναι ότι τα δείγματα AT και ML αποκτούν πρακτικά τα ίδια ποσοστά του water content (0,50% και 0,43% αντίστοιχα)

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με το παραπάνω σύστημα όπως αυτό περιγράφεται στην αρχή του κεφαλαίου. Η καμπίνα τοποθέτησης των δειγμάτων διατηρούνταν σε σταθερές συνθήκες υγρασίας (70%) και θερμοκρασίας (295K)

Για όλες τις διηλεκτρικές μετρήσεις το πλάτος της ημιτονικής πηγής τάσης που χρησιμοποιήθηκε ήταν 2V και το μέσο ηλεκτρικό πεδίο κατά μήκος του δείγματος ήταν 5V/cm. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το όργανο παρέχει απευθείας τις τιμές της παράλληλης χωρητικότητας (C_p) και της γωνίας απωλειών ($\tan \delta$). Δέκα περίπου συχνότητες ανά δεκάδα επιλέχθηκαν με λογαριθμική κλίμακα στην περιοχή

συχνοτήτων από 1kHz έως 1MHz. Το πραγματικό (ϵ') και το φανταστικό (ϵ'') μέρος της διηλεκτρικής σταθεράς υπολογίστηκε σύμφωνα με τους τύπους

$$\epsilon' = \frac{4t \cdot C_p}{\epsilon_0 \cdot \pi \cdot d^2}$$

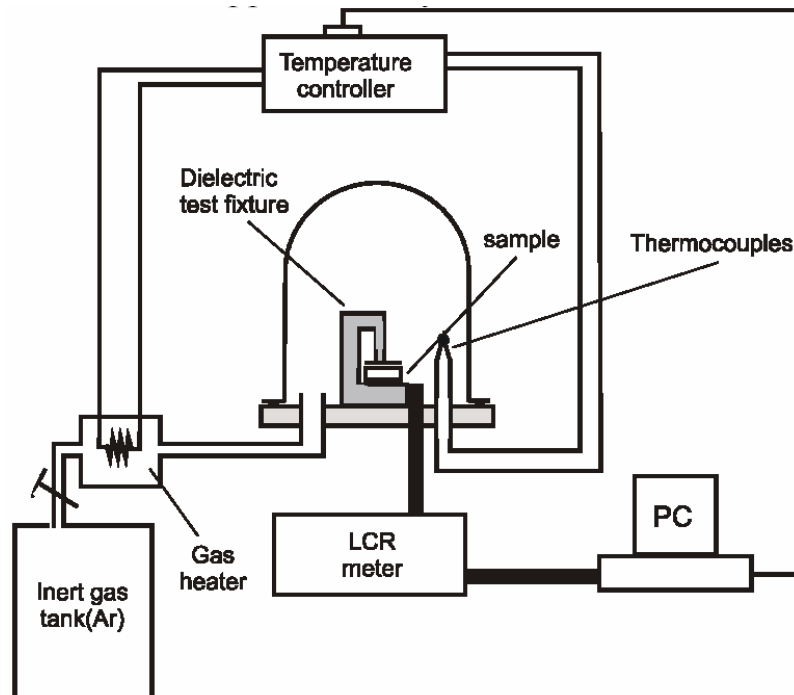
και

$$\epsilon'' = \epsilon' \cdot \tan \delta$$

όπου t είναι το πάχος του δείγματος, d η διάμετρος των ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκαν στον υποδοχέα δειγμάτων, $\epsilon_0 = 8,856 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}$ είναι η διηλεκτρική σταθερά του κενού και f η συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου.

Στο σχήμα 3.8 παρουσιάζεται η συνολική διάταξη των μετρήσεων διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (Triantis et.al. 2004). Διακρίνει κανείς:

- Τον υποδοχέα δειγμάτων (Dielectric test fixture-Agilent 16421A)
- Την μετρητική διάταξη (LCR meter-Agilent 4284A)
- Διατάξεις ελεγχόμενης θερμοκρασίας και υγρασίας.
- Η/Υ αυτόματης καταγραφής μετρήσεων.



Σχήμα 3.8: Σχηματική παρουσίαση της μετρητικής διάταξης διηλεκτρικής φασματοσκοπίας (20Hz-1MHz).

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑ

4.1 Μια συνοπτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων της διηλεκτρικής απόκρισης στα δείγματα AT και ML.

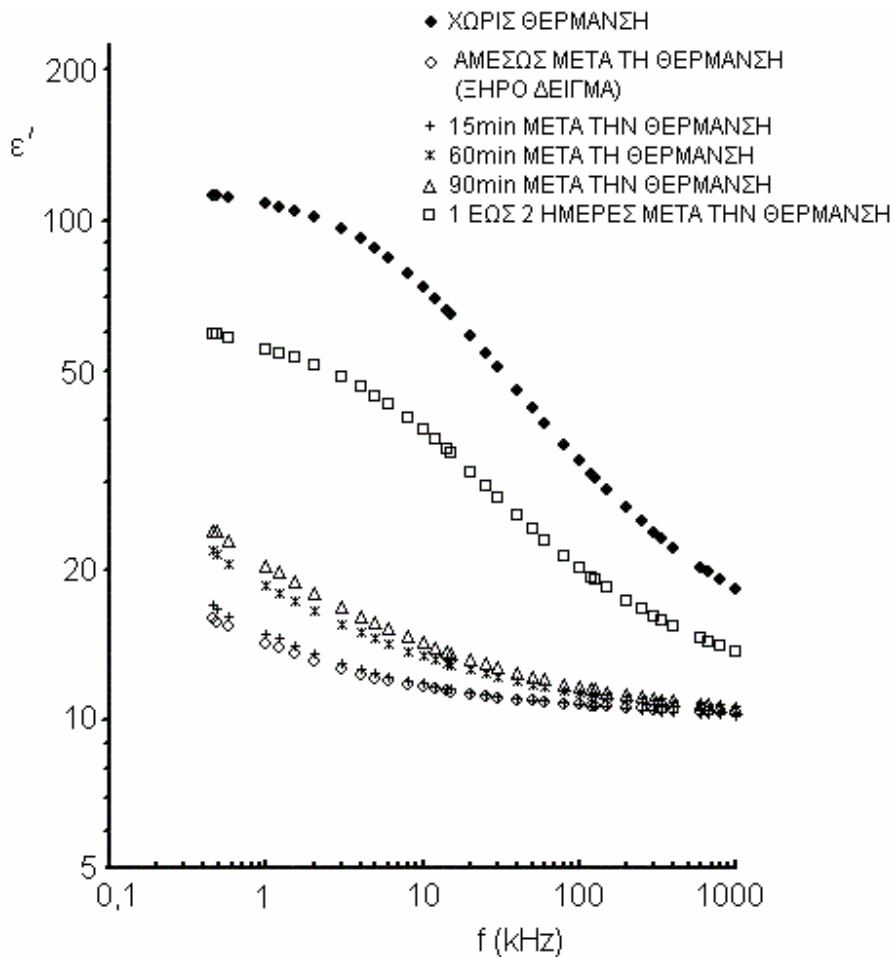
Παρουσιάζουμε τα αποτελέσματα των διηλεκτρικών μετρήσεων στην περιοχή συχνοτήτων από 0,5kHz έως 1MHz, για τα δείγματα AT και ML των οποίων τα χαρακτηριστικά περιγράφονται στην παράγραφο 3.2 . Θα παρουσιάσουμε τα διαγράμματα του πραγματικού ϵ' και του φανταστικού ϵ'' μέρους της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f . Επίσης θα παρουσιάσουμε τα διαγράμματα της ac αγωγιμότητας σ_{ac} και της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan\delta$ σε συνάρτηση με τη συχνότητα.. Στα διαγράμματα που θα ακολουθήσουν οι μεταβολές των μεγεθών ϵ' , ϵ'' , σ_{ac} και $\tan\delta$ σε συνάρτηση με τη συχνότητα, θα αποδοθούν συνοπτικά για τις ακόλουθες συνθήκες των δειγμάτων:

- 1) Ενυδατωμένα δείγματα, χωρίς προγενέστερη θέρμανση σε συνθήκες περιβάλλοντος σταθερής θερμοκρασίας και υγρασίας.
- 2) Ξηρά δείγματα, ύστερα από τη θέρμανση σε θερμοκρασία 400K επί 5 ώρες, έτσι ώστε να αποβληθεί το έγκλειστο νερό.
- 3) Μερικώς ενυδατωμένα δείγματα . Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται ύστερα από χρόνο 15min, 60min, 90min και 1 έως 2 ημέρες μετά την πλήρη ξήρανσή τους και ενώ αυτά παραμένουν σε συνθήκες περιβάλλοντος σταθερής θερμοκρασίας και υγρασίας.

Επίσης πρέπει να τονιστεί ότι για τα μεγέθη ϵ'' , σ_{ac} και $\tan\delta$ δεν παρουσιάζουμε στα αντίστοιχα διαγράμματα εκείνες τις τιμές που αντιστοιχούν στις χαμηλές συχνότητες, για τις οποίες η μετρητική διάταξη δεν παρέχει αξιοπιστία κάτω του 5% .

4.1.1 Το πραγματικό μέρος της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς σε συνάρτηση με τη συχνότητα.

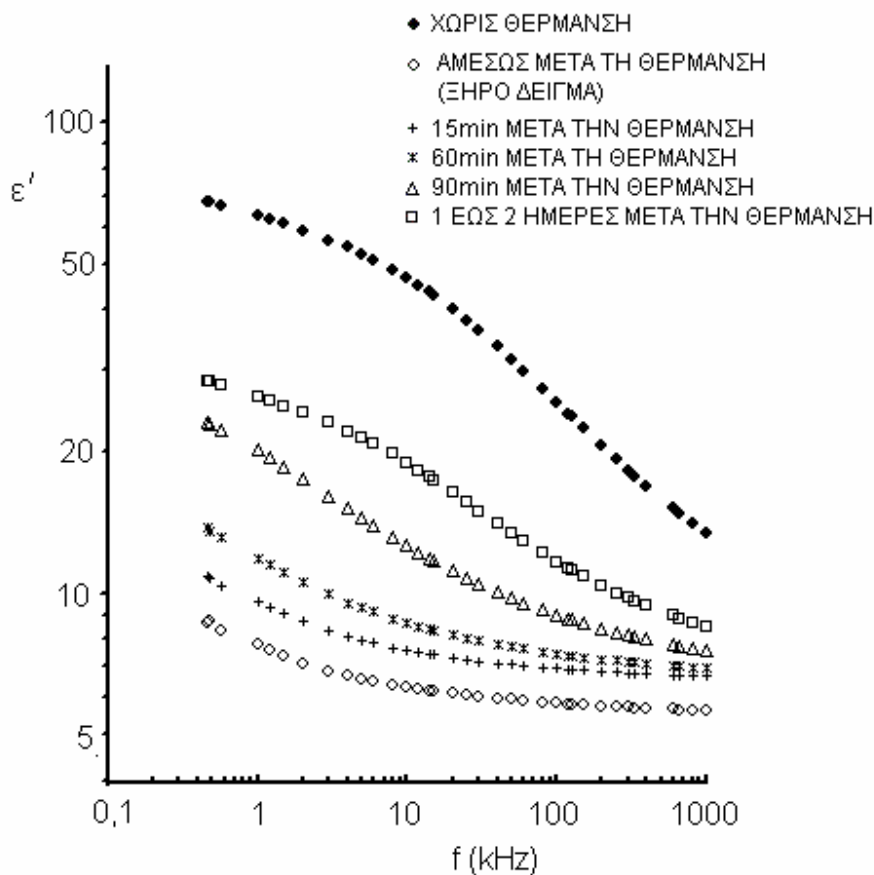
Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η εξάρτηση του πραγματικού μέρους ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT, σε λογαριθμικό διάγραμμα.



Σχήμα 4.1. Το πραγματικό μέρος ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT, σε λογαριθμικό διάγραμμα.

Είναι προφανές ότι όταν το δείγμα έχει υποστεί ξήρανση και έχουν αποβληθεί τα μόρια νερού που διανέμονται στον όγκο του θέρμανση οι τιμές της ϵ' είναι πολύ μικρότερες από εκείνες που αντιστοιχούν στις μετρήσεις που έγιναν σε ενυδατωμένο δείγμα (χωρίς να έχει προηγηθεί θέρμανση). Έντονη είναι η διασπορά που παρατηρείται στις τιμές της ϵ' στην περίπτωση που το δείγμα δεν έχει υποστεί θέρμανση. Η έντονη

αυτή διασπορά μπορεί να αποδοθεί σε μηχανισμούς ενδιάμεσης πόλωσης (interfacial polarization, Maxwell-Wagner φαινόμενα). Μετά την θέρμανση του δείγματος και ενώ αυτό παραμένει σε συνθήκες περιβάλλοντος (θερμοκρασίας 295K και σχετικής υγρασίας 65% έως 70%), οι τιμές της ϵ' αυξάνονται προοδευτικά σε συνάρτηση με τον χρόνο έκθεσης του δείγματος στις ανωτέρω συνθήκες. Μετά παρέλευση μιας έως δυο ημερών από την θέρμανση του δείγματος, οι τιμές της ϵ' παρά την προοδευτική τους αύξηση, δεν επανακτούν τις τιμές εκείνες, που αντιστοιχούν στην κατάσταση του δείγματος πριν την θέρμανση.



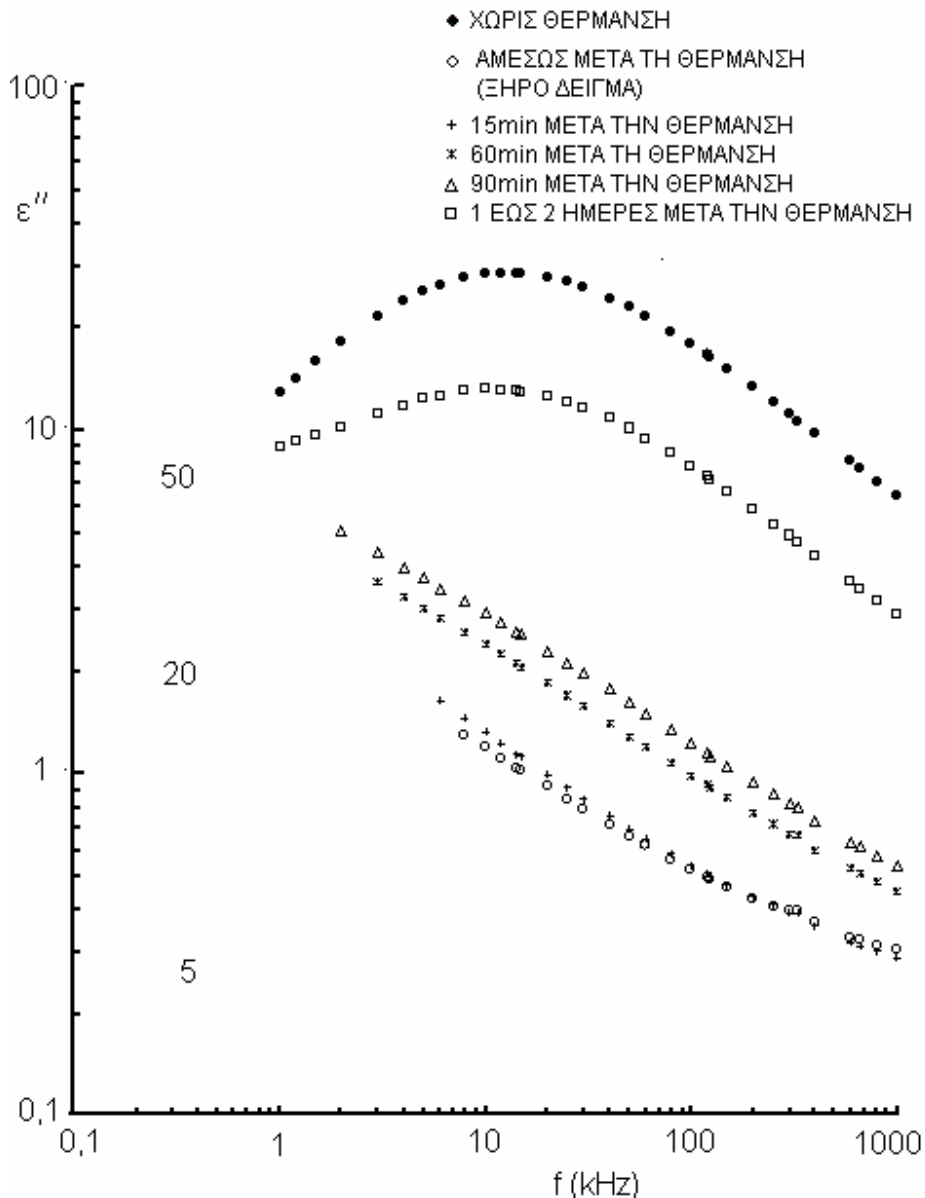
Σχήμα 4.2. Λογαριθμικό διάγραμμα του πραγματικού μέρους ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα ML.

Στο σχήμα 4.2 παρουσιάζεται το αντίστοιχο λογαριθμικό διάγραμμα $\epsilon'(f)$ για το δείγμα ML, όπου διακρίνει κανείς ανάλογες συμπεριφορές με το δείγμα AT, όσο αφορά την διηλεκτρική διασπορά του δείγματος, τόσο για την ενυδατωμένη κατάσταση όσο και για την

κατάσταση πλήρους ξήρανσης. Μια βασική και ουσιώδης διαφορά είναι ότι οι τιμές της ϵ' , τόσο για την ενυδατωμένη κατάσταση όσο και για την κατάσταση πλήρους ξήρανσης. Για το δείγμα AT είναι μεγαλύτερες σε σχέση με το δείγμα ML.

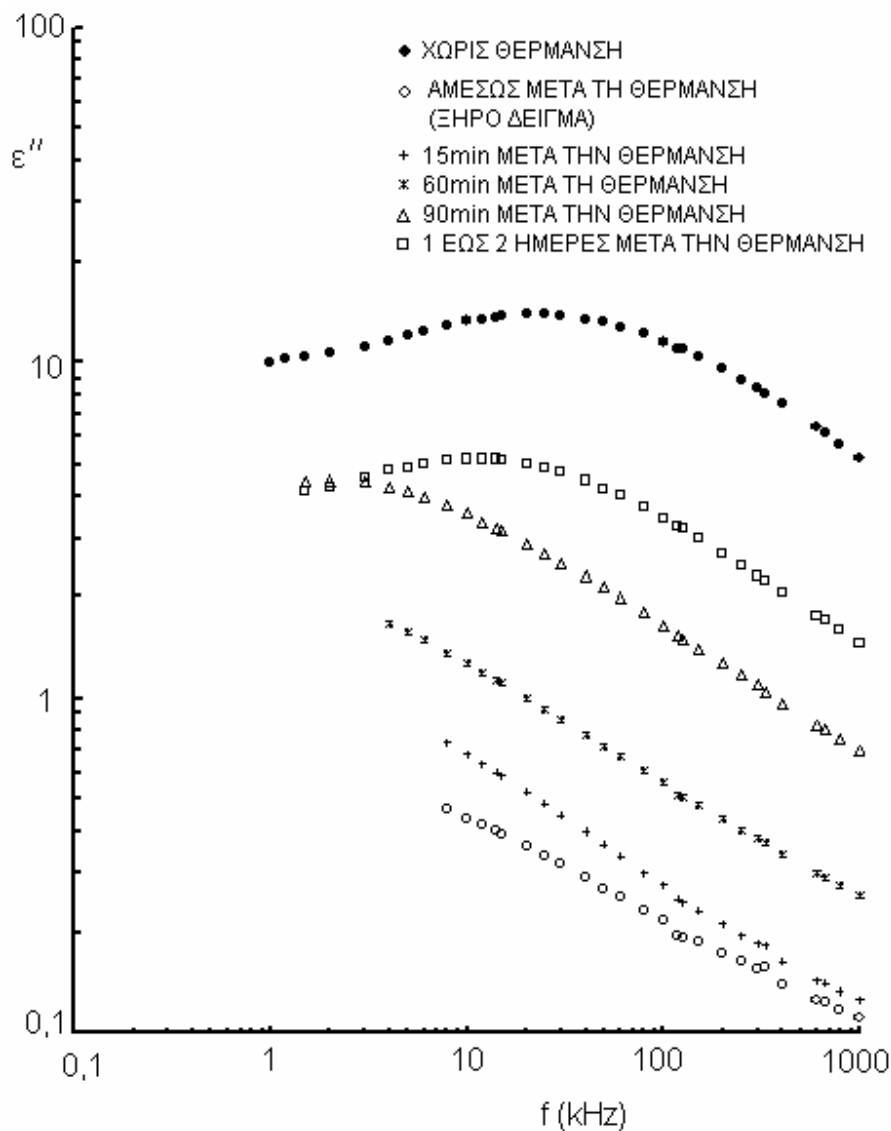
4.1.2 Το φανταστικό μέρος της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς (παράγοντας απωλειών) σε συνάρτηση με τη συχνότητα.

Ο παράγοντας απωλειών ϵ'' σε συνάρτηση με τη συχνότητα σε λογαριθμικές κλίμακες, για τα δείγματα AT και ML, απεικονίζεται στα αντίστοιχα σχήματα 4.3 και 4.4. Το χαρακτηριστικό είναι όταν τα δείγματα είναι ενυδατωμένα (πριν θερμανθούν ή 1 έως 2 ημέρες μετά την θέρμανσή τους) εμφανίζουν κορυφή απωλειών που αντιστοιχεί σε συχνότητες στη περιοχή 10kHz έως 20kHz.



Σχήμα 4.3. Λογαριθμικό διάγραμμα του φανταστικού μέρους ε'' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ε^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT

Όταν τα δείγματα θερμανθούν (ξηρά κατάσταση) η κορυφή απωλειών εξαφανίζεται και οι τιμές του παράγοντα απωλειών ε'' είναι πολύ μικρότερες και γενικευμένος ο νόμος $\varepsilon'' \propto f^{n-1}$ κυριαρχεί. Στην ξηρά κατάσταση των δειγμάτων οι μηχανισμοί πόλωσης και αγωγιμότητας δεν καθορίζονται από την κίνηση των ελεύθερων φορτίων στις διεπιφάνειες της δομής τους, λόγω υγρασίας, αλλά μηχανισμοί μεταπήδησης (hopping) φορτίων κυριαρχούν.

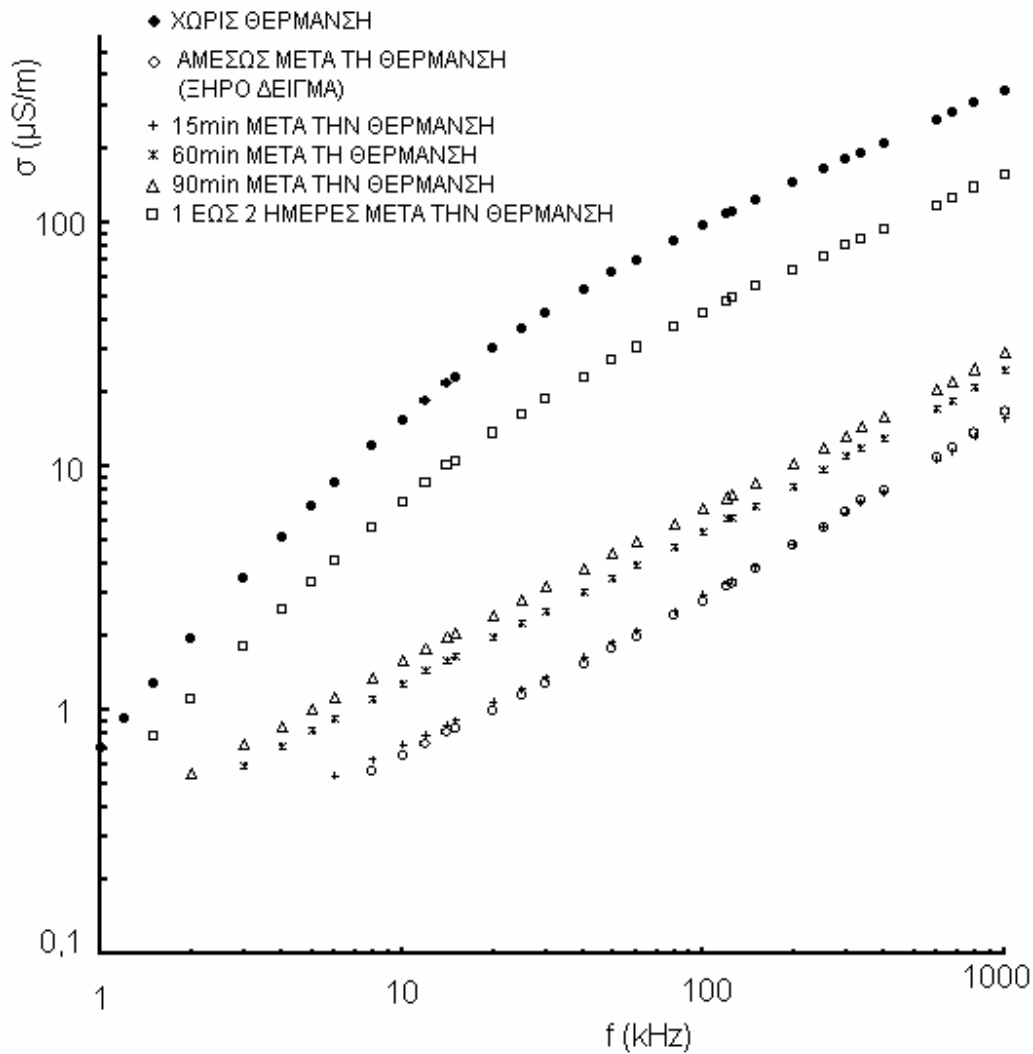


Σχήμα 4.4. Λογαριθμικό διάγραμμα του φανταστικού μέρους ϵ'' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα ML.

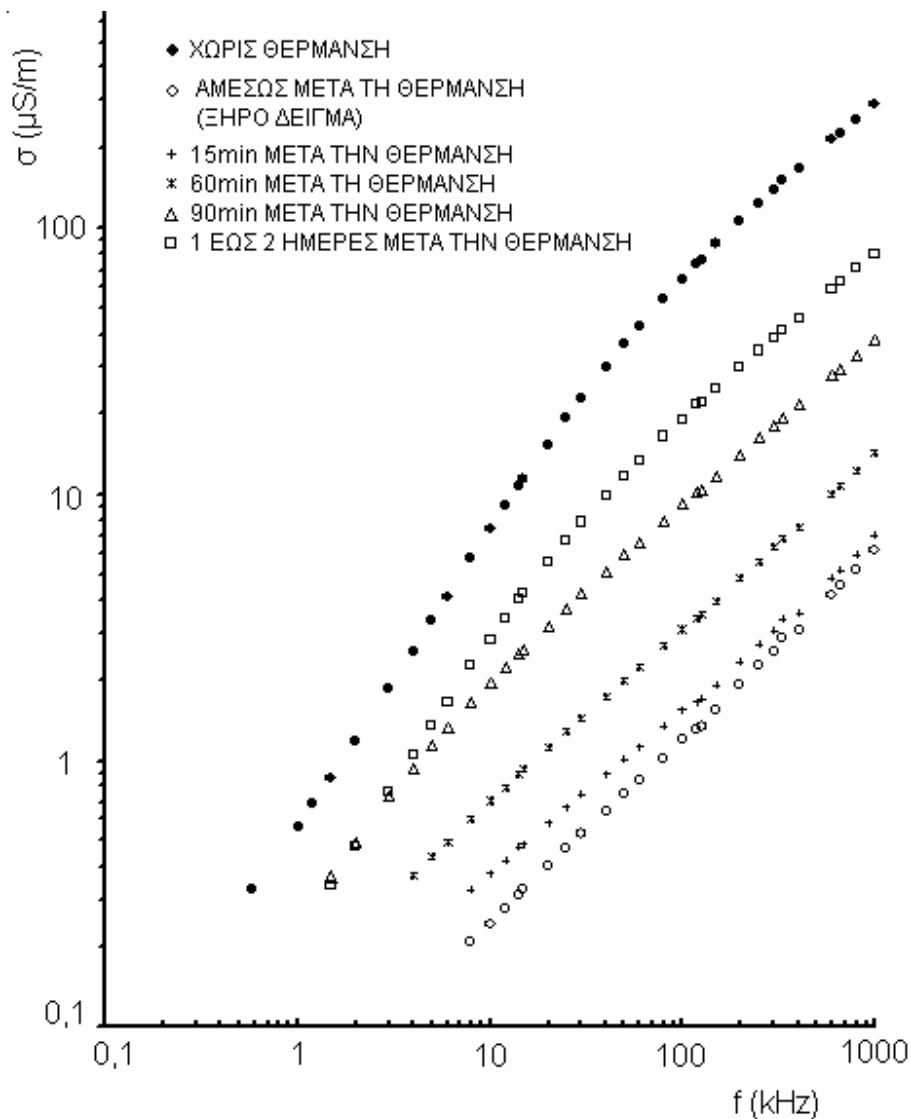
4.1.3 Η ac αγωγιμότητα σε συνάρτηση με τη συχνότητα.

Στο σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η εξάρτηση της ac αγωγιμότητας σ_{ac} σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT, σε λογαριθμικό διάγραμμα, και στο σχήμα 4.6

παρουσιάζεται το αντίστοιχο διάγραμμα για το δείγμα ML. Σημαντική είναι η διαφορά των τιμών της ac αγωγιμότητας μεταξύ της ενυδατωμένης κατάστασης και της κατάστασης πλήρους ξήρανσης και για τα δύο δείγματα.. Οι διαφορές ξεπερνούν την 1 τάξη μεγέθους. Στην κατάσταση πλήρους ξήρανσης των δειγμάτων στην περιοχή συχνοτήτων 10kHz έως 1MHz, οι τιμές της ac αγωγιμότητας υπακούουν τον γενικευμένο νόμο $\sigma_{ac} \propto f^n$.



Σχήμα 4.5. Λογαριθμικό διάγραμμα της ac αγωγιμότητας, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT.



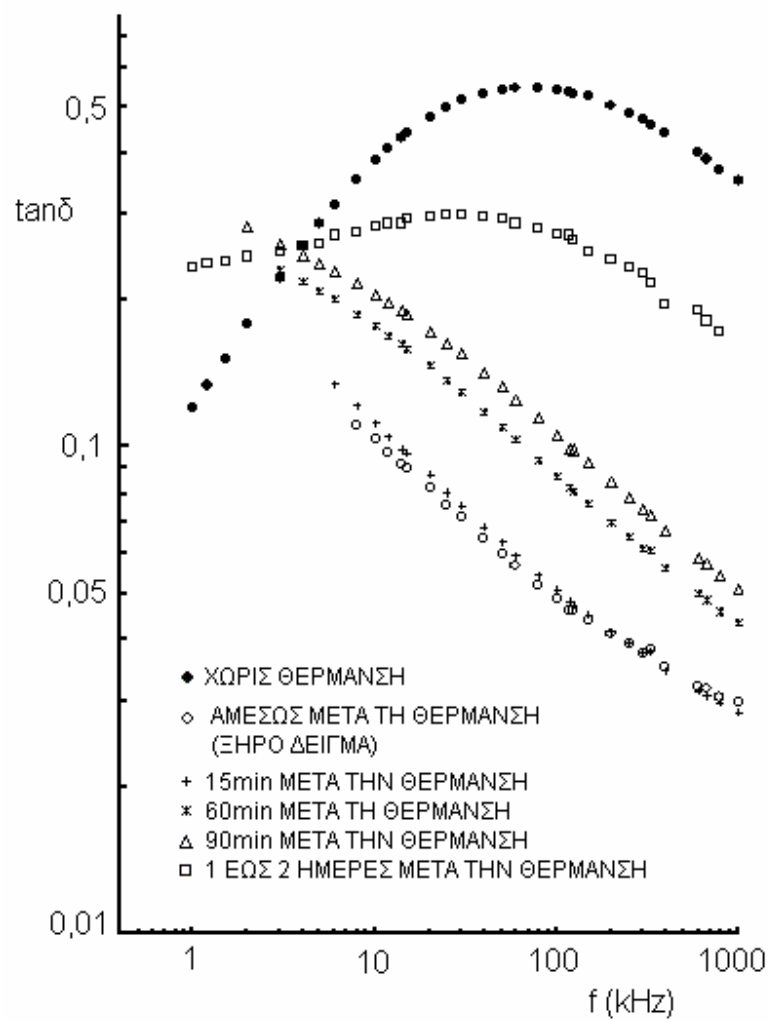
Σχήμα 4.6. Λογαριθμικό διάγραμμα της ac αγωγιμότητας, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα ML.

Όταν τα δείγματα είναι ενυδατωμένα (πριν θερμανθούν ή 1 έως 2 ημέρες μετά την θέρμανσή τους) οι τιμές της ac αγωγιμότητας στην περιοχή συχνοτήτων 1kHz έως 1MHz, υπακούουν τον γενικευμένο νόμο $\sigma_{ac} \propto f^n$ αλλά με διαφορετικές τιμές του εκθέτη n . Δηλαδή στο λογαριθμικό διάγραμμα $\sigma_{ac} - f$ έχουμε δύο ευθείες με διαφορετικές κλίσεις. Στην περιοχή των χαμηλότερων συχνοτήτων 1kHz έως 10kHz, οι κλίσεις δίνουν για τον εκθέτη n τιμές 1,1 για το δείγμα ML και 1,4 για το δείγμα AT. Στην περιοχή των

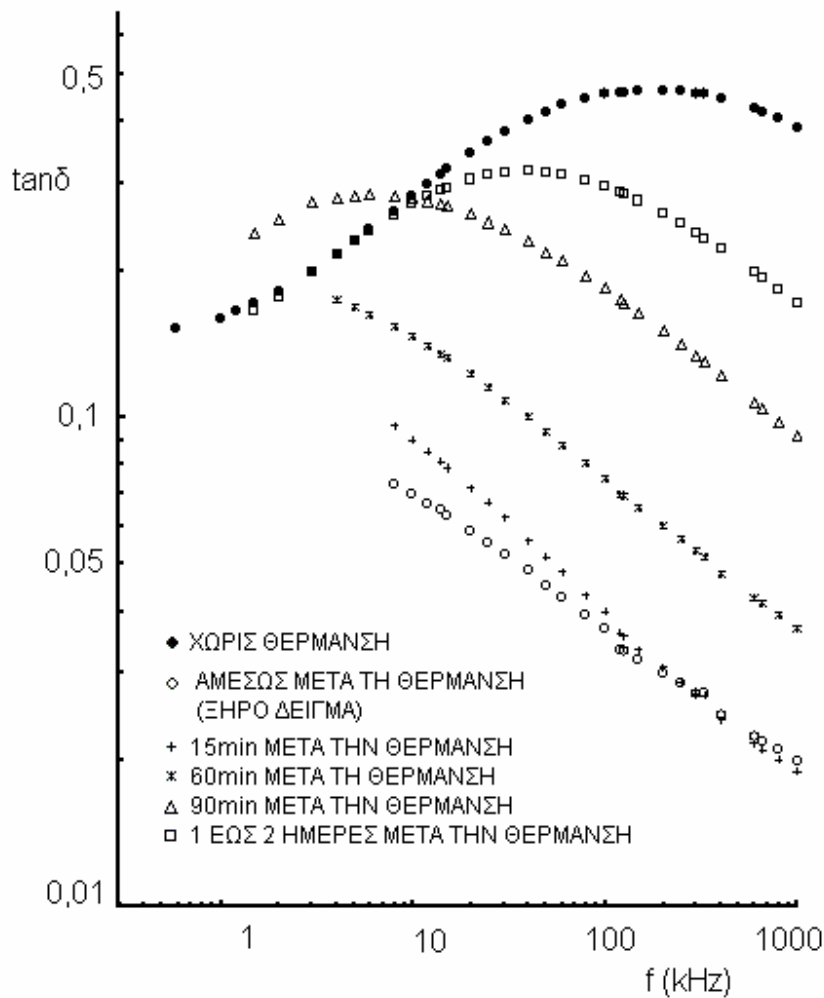
υψηλότερων συχνοτήτων χαμηλότερων συχνοτήτων 100kHz έως 1MHz, οι κλίσεις δίνουν για τον εκθέτη n τιμές 0,69 για το δείγμα ML και 0,56 για το δείγμα AT.

4.1.4. Η εφαπτομένη της γωνίας απωλειών $\tan\delta$ σε συνάρτηση με τη συχνότητα

Η εφαπτομένη της γωνίας απωλειών $\tan\delta$ σε συνάρτηση με τη συχνότητα σε λογαριθμικές κλίμακες, για τα δείγματα AT και ML, απεικονίζεται στα αντίστοιχα σχήματα 4.7 και 4.8. Το χαρακτηριστικό είναι όταν τα δείγματα είναι ενυδατωμένα (πριν θερμανθούν) εμφανίζουν κορυφή που αντιστοιχεί στη συχνότητα 60kHz όσο αφορά το δείγμα AT και στη συχνότητα 200kHz όσο αφορά το δείγμα ML. Όταν τα δείγματα θερμανθούν (ξηρά κατάσταση) η κορυφή εξαφανίζεται και οι τιμές του $\tan\delta$ είναι πολύ μικρότερες.



Σχήμα 4.7. Λογαριθμικό διάγραμμα της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan \delta$, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT



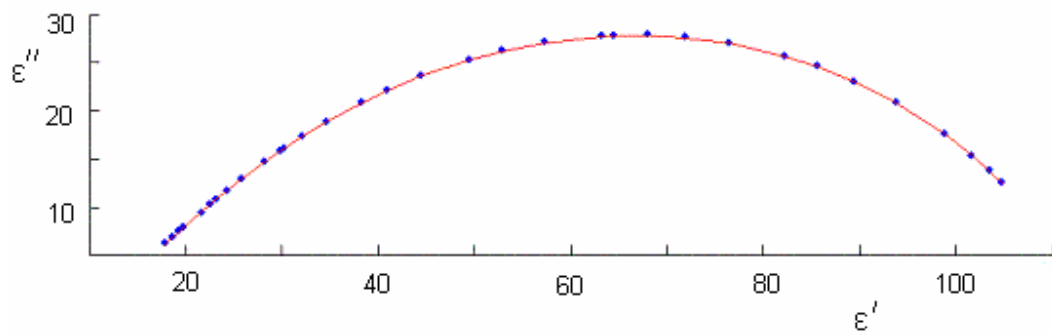
Σχήμα 4.8. Λογαριθμικό διάγραμμα της εφαπτομένης της γωνίας απωλειών $\tan \delta$, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα ML

4.2 Ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης των ενυδατωμένων δειγμάτων

Για την ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης των ενυδατωμένων δειγμάτων θα χρησιμοποιηθεί η εμπειρική εξίσωση Havriliak – Negami (HN) που περιγράφει τη διηλεκτρική αποκατάσταση των διάφορων υλικών. Η εξίσωση (HN) έχει την μορφή:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta}$$

όπου τ_0 μια χαρακτηριστική σταθερά χρόνου ($\tau_0 = 1/2\pi f_0$) και α, β παράμετροι με τιμές $0 \leq \alpha < 1, 0 < \beta \leq 1$. που δηλώνουν τις αποκλίσεις από την ιδανική περίπτωση (αποκαταστάσεις τύπου Debye) στο Cole-Cole διάγραμμα plot. Η παράμετρος α είναι ένα μέτρο της ευρύτητας μιας συμμετρικής διηλεκτρικής καμπύλης αποκατάστασης στο Cole-Cole διάγραμμα και η παράμετρος β δείχνει το βαθμό της ασυμμετρίας ή της «συμπίεσης» που παρουσιάζει η καμπύλη αποκατάστασης σε σχέση με τη διευρυμένη συμμετρική καμπύλης αποκατάστασης (πρότυπο Cole-Cole). είναι η παράμετρος μορφής μιας ασύμμετρης καμπύλης αποκατάστασης .



Σχήμ

α 4.9. Η διηλεκτρική απόκριση (Cole-Cole) διάγραμμα του ενυδατωμένου δείγματος AT. Οι κύκλοι [•] αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η συνεχής κόκκινη γραμμή [—] αντιστοιχεί στην καμπύλη προσαρμογής χρησιμοποιώντας την εξίσωση HN.

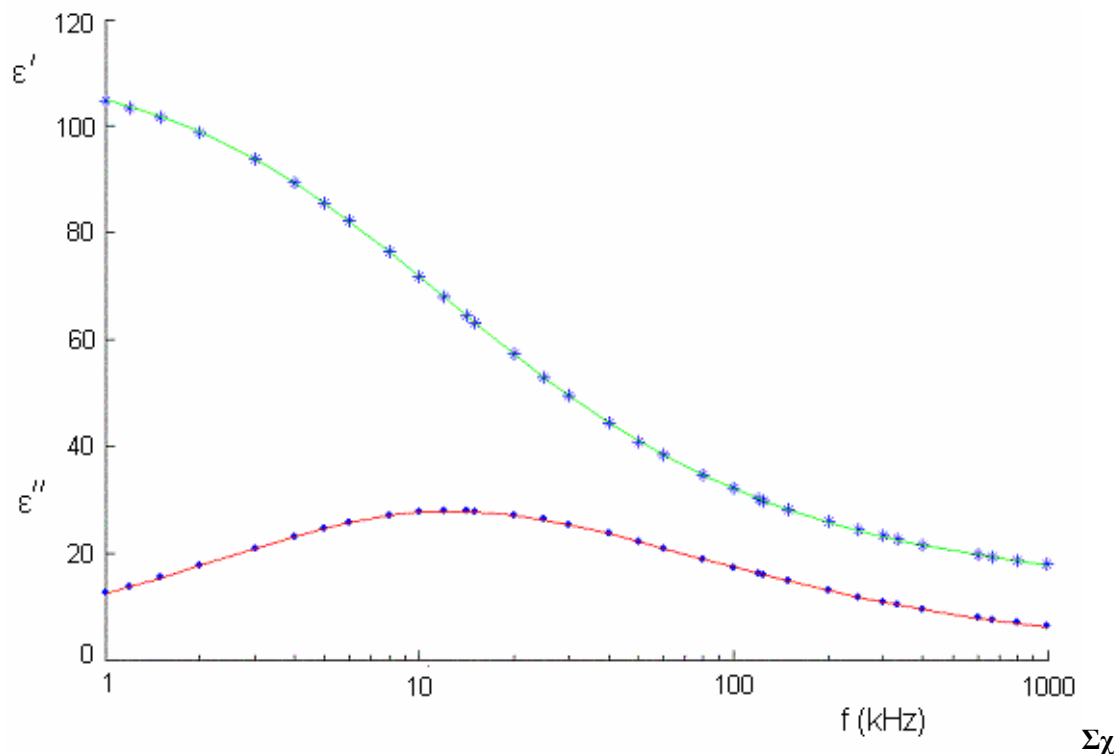
Η μελέτη του μηχανισμού της πόλωσης των ενυδατωμένων δειγμάτων, γίνεται αν προσαρμόζουμε την εξίσωση Havriliak – Negami HN, στα πειραματικά δεδομένα των τιμών του παράγοντα απωλειών ε'' και του πραγματικού μέρους ε' , της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ε^* , για κάθε αντίστοιχη συχνότητα. Για τον προσδιορισμό της βέλτιστης καμπύλης χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων σε μιγαδικό επίπεδο, σύμφωνα με την οποία απαιτήθηκε ελαχιστοποίηση του αθροίσματος:

$$\sum_{i=1}^N [(\varepsilon'_{i,\text{exp}} - \varepsilon'_{i,\text{th}})^2 + (\varepsilon''_{i,\text{exp}} - \varepsilon''_{i,\text{th}})^2]$$

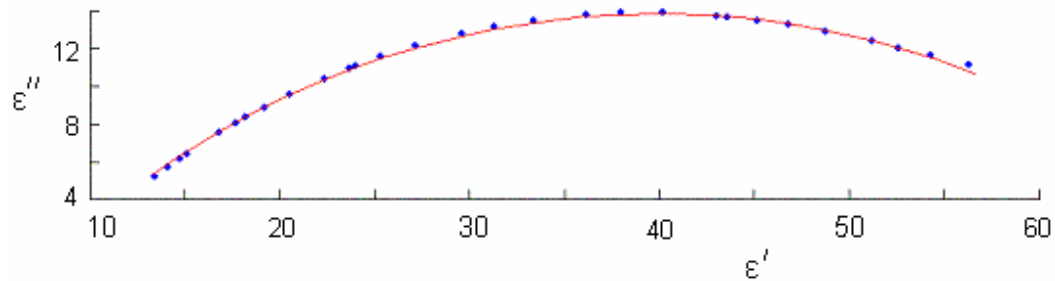
Εναλλακτικά μπορεί να χρησιμοποιηθεί η ελαχιστοποίηση του κανονικοποιημένου αθροίσματος:

$$\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\varepsilon'_{i,\text{exp}} - \varepsilon'_{i,\text{th}}}{\varepsilon'_{i,\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''_{i,\text{exp}} - \varepsilon''_{i,\text{th}}}{\varepsilon''_{i,\text{exp}}} \right)^2 \right]$$

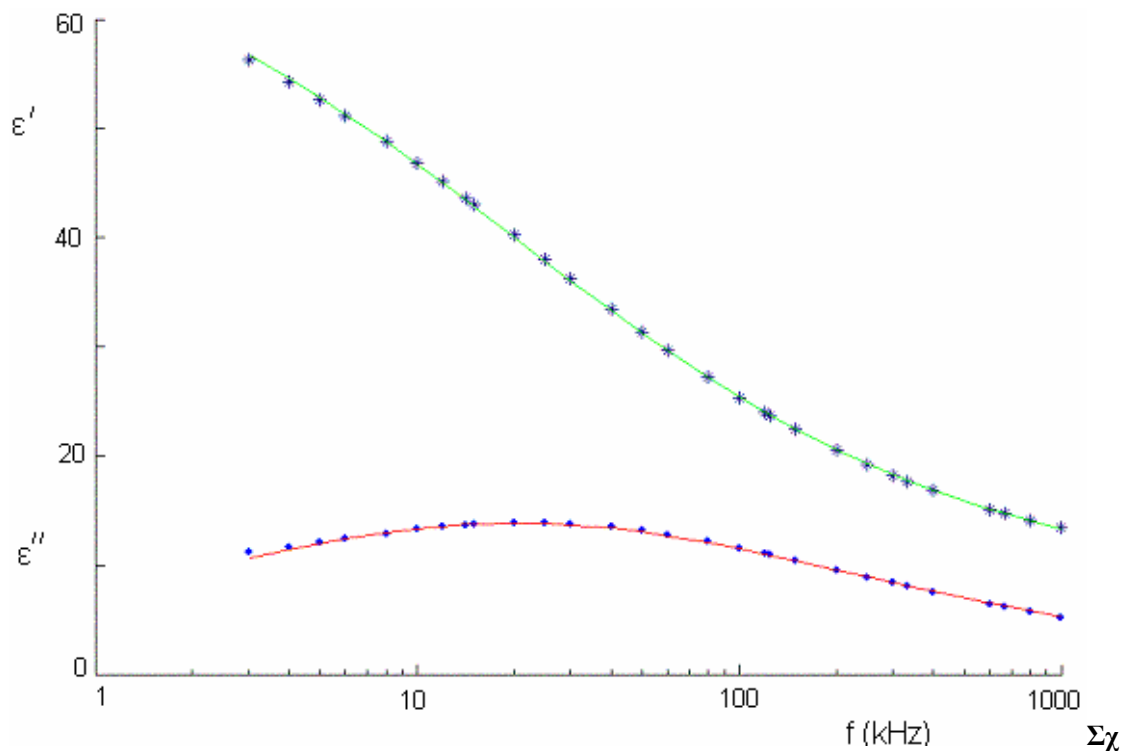
Στο σχήμα 4.9 παρουσιάζεται το Cole-Cole διάγραμμα και η αντίστοιχη προσαρμογή (fitting) με την εμπειρική εξίσωση της εξίσωση Havriliak – Negami HN για το δείγμα AT . Στο σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η προσαρμογή (fitting) με την εμπειρική εξίσωση της εξίσωση Havriliak – Negami HN για το δείγμα AT στις πειραματικές τιμές του παράγοντα απωλειών ε'' και του πραγματικού μέρους ε' σε συνάρτηση με την συχνότητα f . Στο σχήμα 4.11 και 4.12 παρουσιάζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για το ενυδατωμένο δείγμα ML. Στον Πίνακα 4.1 καταχωρούνται οι τιμές παραμέτρων της εμπειρικής εξίσωσης HN οι οποίες προκύπτουν από τη διαδικασία προσαρμογής της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα και για τα δυο υπό μελέτη δείγματα AT και ML.



ήμα 4.10. Η διηλεκτρική απόκριση σε συνάρτηση με την συχνότητα του ενυδατωμένου δείγματος AT. Οι κύκλοι [●] και τα [*] αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα του παράγοντα απωλειών ε'' και του πραγματικού μέρους ε' , της ε^* . Η συνεχής κόκκινη γραμμή [—] και η [—] αντιστοιχούν στις καμπύλες προσαρμογής χρησιμοποιώντας την εξίσωση HN.



Σχήμα 4.11. Η διηλεκτρική απόκριση (Cole-Cole) διάγραμμα του ενυδατωμένου δείγματος ML. Οι κύκλοι [•] αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα και η συνεχής κόκκινη γραμμή [—] αντιστοιχεί στην καμπύλη προσαρμογής χρησιμοποιώντας την εξίσωση HN.



ήμα 4.12. Η διηλεκτρική απόκριση σε συνάρτηση με την συχνότητα του ενυδατωμένου δείγματος ML. Οι κύκλοι [•] και τα [*] αντιστοιχούν στα πειραματικά δεδομένα του παράγοντα απωλειών ϵ'' και του πραγματικού μέρους ϵ' , της ϵ^* . Η συνεχής κόκκινη γραμμή [—] και η [—] αντιστοιχούν στις καμπύλες προσαρμογής χρησιμοποιώντας την εξίσωση HN.

Πίνακας 4.1. Οι τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης HN, οι οποίες προκύπτουν από τη διαδικασία προσαρμογής, στα πειραματικά δεδομένα των δυο ενυδατωμένων δειγμάτων.

δείγματα	ϵ_s	ϵ_∞	$\epsilon_s - \epsilon_\infty$	f_o (kHz)	α	β
AT	114	11,9	102,1	8,8	0,30	0,75
ML	72,7	7,1	65,6	20,2	0,49	0,99

Εντυπωσιακό είναι ότι δείγμα AT παρουσιάζει πολύ μεγαλύτερο μέτρο διηλεκτρικής αποκατάστασης ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$), έναντι του δείγματος ML, γεγονός που δηλώνει ότι το δείγμα AT εμφανίζει υψηλότερο βαθμό αταξίας στους μηχανισμούς της πόλωσης.. Η διαφορά αυτή μπορεί εν μέρει να αποδοθεί στο ότι το δείγμα AT, έχει μεγαλύτερο ποσοστό ενυδάτωσης απ' ότι το δείγμα ML. Μια επίσης αξιοσημείωτη διαφορά παρατηρείται και στις παραμέτρους – εκθέτες α και β της εμπειρικής εξίσωσης Havriliak και Negami. Για το δείγμα ML επειδή $\beta \approx 1$, έχουμε συμμετρική καμπύλη αποκατάστασης στο Cole-Cole διάγραμμα και ως εκ τούτου η περιγραφή της κατανομής των χρόνων αποκατάστασης προσεγγίζουν την εμπειρική εξίσωση Cole-Cole. Σε αντίθεση το δείγμα AT εμφανίζει $\beta = 0,75$ που δηλώνει πως η κατανομή των χρόνων αποκατάστασης έχει σαφώς ασυμμετρία.

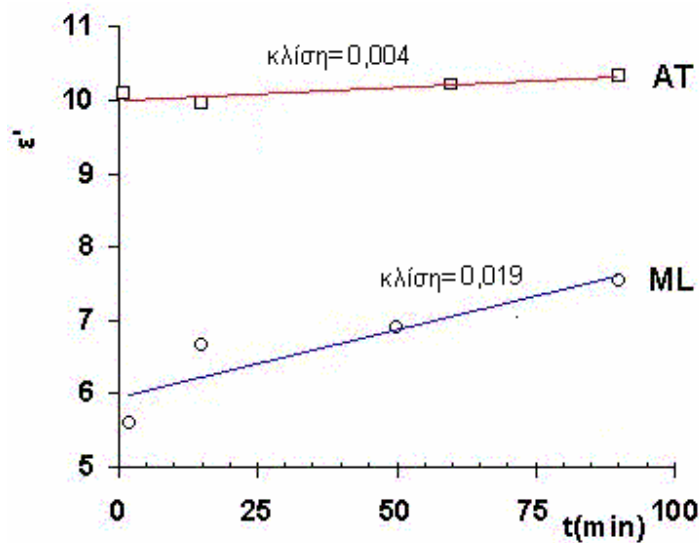
4.3 Η μεταβολή της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$ μετά την θέρμανση των δειγμάτων.

4.3.1 Οι μεταβολές του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης.

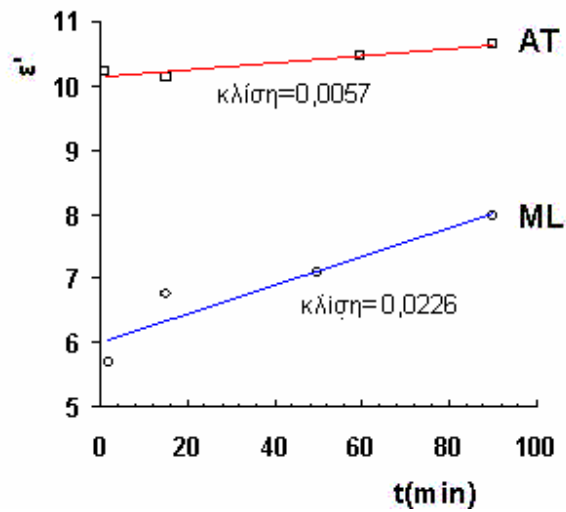
Προκειμένου να μελετηθεί η χρονική εξέλιξη των τιμών του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$, αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων, επιλέγηκαν πέντε συχνότητες: 1MHz, 400kHz, 100kHz, 50kHz και 10kHz. Για κάθε μία από αυτές τις συχνότητες, στα σχήματα 4.13 έως 4.17 απεικονίζονται οι τιμές της ϵ' και των δυο δειγμάτων για χρονικές στιγμές 1min, 15min, 60min και 90min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων. Όπως έχει προαναφερθεί, αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων και την αποβολή όλης της υγρασίας, τα δείγματα ερχόμενα σε περιβάλλον

εργαστηρίου θερμοκρασίας 295K και σχετικής υγρασίας 70% περίπου, αρχίζουν να απορροφούν από τον περιβάλλοντα ατμοσφαιρικό αέρα μόρια νερού το οποίο εγκλωβίζεται στους πόρους, στις μικρορωγμές και στις λοιπές ατέλειες λόγω της σημαντικής ετερογένειας που παρουσιάζουν. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση των τιμών της ϵ' καθώς παρέρχεται ο χρόνος, έως ότου οι τιμές αποκατασταθούν σε κάποια οριακή τιμή μετά παρέλευση μιας έως δυο περίπου ημέρες. Η απορρόφηση νερού από τα δείγματα αμέσως μετά την θέρμανση τους μπορεί να διαπιστωθεί και με τη ζύγιση των δειγμάτων. Η προοδευτική αύξηση του βάρους των δειγμάτων μετά την θέρμανσή τους οφείλεται στην απορρόφηση νερού.

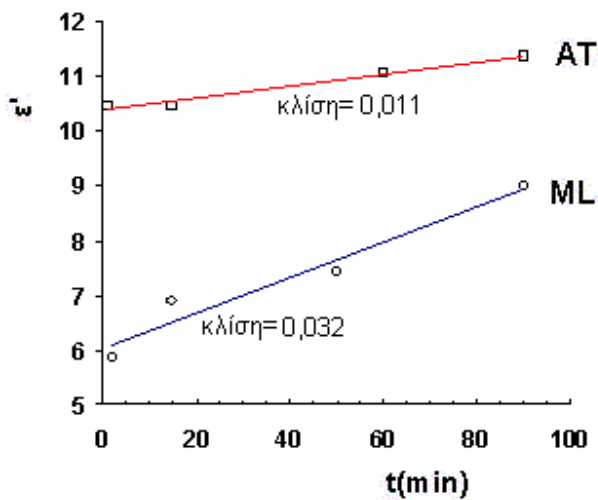
Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στα σχήματα 4.13 έως 4.17 διαπιστώνει κανείς ότι οι τιμές του πραγματικού μέρους ϵ' της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$, των δειγμάτων AT και ML για κάθε συχνότητα f , σε συνάρτηση.



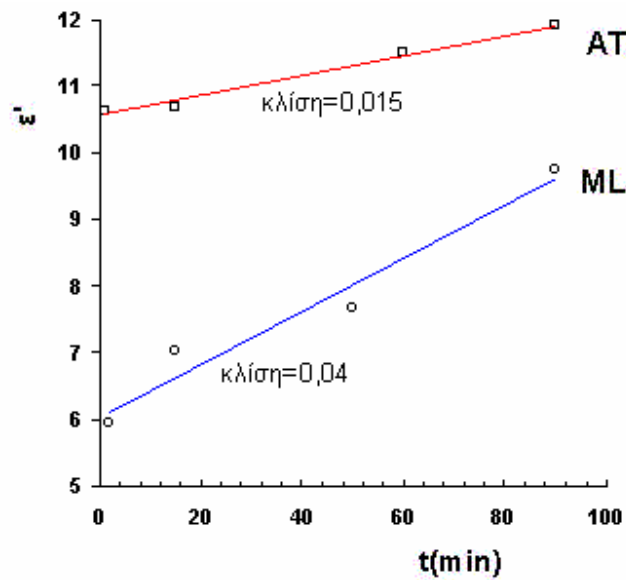
Σχήμα 4.13. Η απεικόνιση των τιμών της ϵ' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 1\text{MHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.



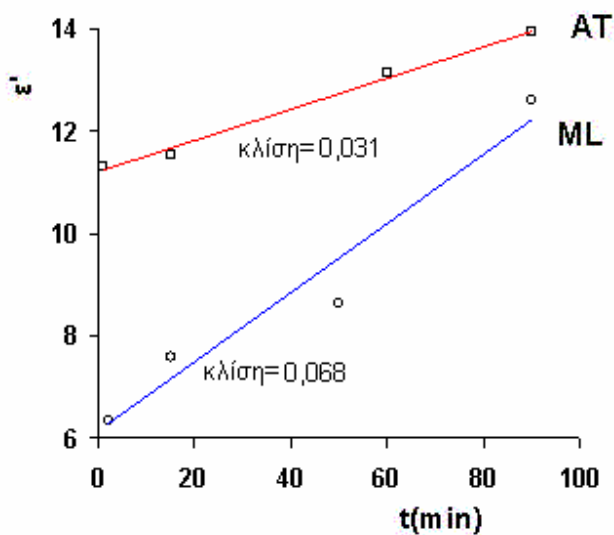
Σχήμα 4.14. Η απεικόνιση των τιμών της ϵ' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 400\text{kHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.



Σχήμα 4.15. Η απεικόνιση των τιμών της ϵ' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 100\text{kHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.



Σχήμα 4.16. Η απεικόνιση των τιμών της ε' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 50\text{kHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.



Σχήμα 4.17. Η απεικόνιση των τιμών της ε' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 10\text{kHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.

με το χρόνο t μετά την θέρμανση και εντός ενός χρονικού ορίζοντα μέχρι τα 90min, ακολουθούν ένα γραμμικό νόμο της μορφής:

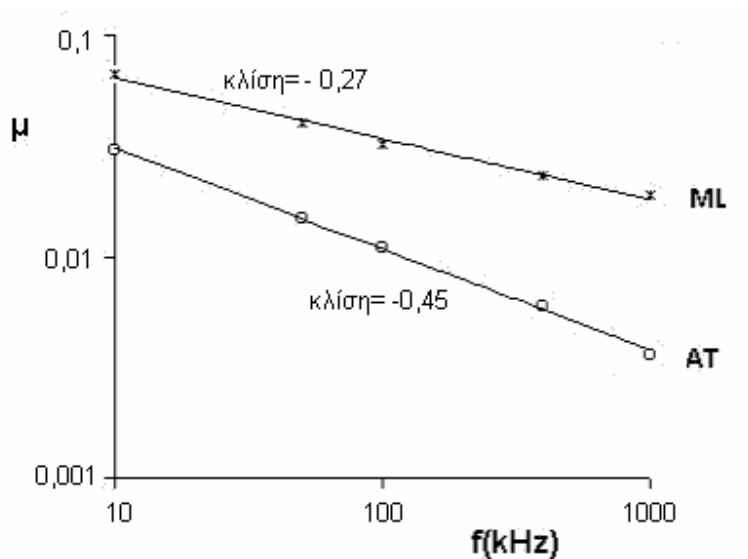
$$\varepsilon'(f,t) = \varepsilon'(f,t=0) + \mu(f) \cdot t \quad (4.3.1)$$

όπου μ ένας συντελεστής εξαρτώμενος από την συχνότητα, που εκφράζει το ρυθμό μεταβολής της ε' λόγω προσρόφησης υγρασίας από τα δείγματα και η ποσότητα $\varepsilon'(f,t=0)$ αντιστοιχεί στην τιμή της ε' αμέσως μετά την θέρμανση ($t=0$). Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με την εξίσωση 4.3.1 δίνουν τιμές των παραμέτρων μ και $\varepsilon'(f,t=0)$ για τις πέντε αντιπροσωπευτικές συχνότητες, που καταγράφονται στον πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.2. Οι τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης 4.3.1 για τα δείγματα AT και ML που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της ε' σε συνάρτηση με το χρόνο t

f(kHz)	AT 981		ML 18	
	$\varepsilon'(f,t=0)$	μ	$\varepsilon'(f,t=0)$	μ
10	11,22	0,031	6,14	0,068
50	10,56	0,015	6,04	0,040
100	10,39	0,011	6,02	0,032
400	10,14	0,006	5,99	0,023
1000	9,99	0,004	5,95	0,019

Μια σημαντική παρατήρηση που προκύπτει από την σύγκριση τιμών του συντελεστή μ μεταξύ των δυο δειγμάτων, είναι ότι οι τιμές του, για το δείγμα ML είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δείγματος AT. Αυτό σημαίνει ότι το δείγμα ML προσροφά με μεγαλύτερους ρυθμούς μόρια νερού απ' ότι το δείγμα AT. Στο σχήμα 4.18 απεικονίζεται η εξάρτηση του συντελεστή μ και για τα δυο δείγματα σε συνάρτηση με τη συχνότητα f .



Σχήμα 4.18. Η απεικόνιση των τιμών του συντελεστή μ των δειγμάτων AT και ML, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f .

Είναι φανερό ότι ο συντελεστής μ που εκφράζει τον ρυθμό αύξησης του πραγματικού μέρους ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* εξαρτάται έντονα από την συχνότητα και αυξάνεται με ένα νόμο δύναμης όσο η συχνότητα μειώνεται. Η προσαρμογή των τιμών του μ για τις διάφορες συχνότητες από 10kHz έως 1MHz (βλέπε σχήμα 4.18), οδηγεί σε μια εξάρτηση της μορφής:

$$\mu(f) = \frac{\Delta \epsilon'(f)}{\Delta t} = \mu_0 \cdot f^{-k} \quad (4.3.2)$$

όπου μ_0 μια σταθερά και k ένας εκθέτης που για το δείγμα ML έχει τιμή 0,27 και για το AT έχει τιμή 0,45.

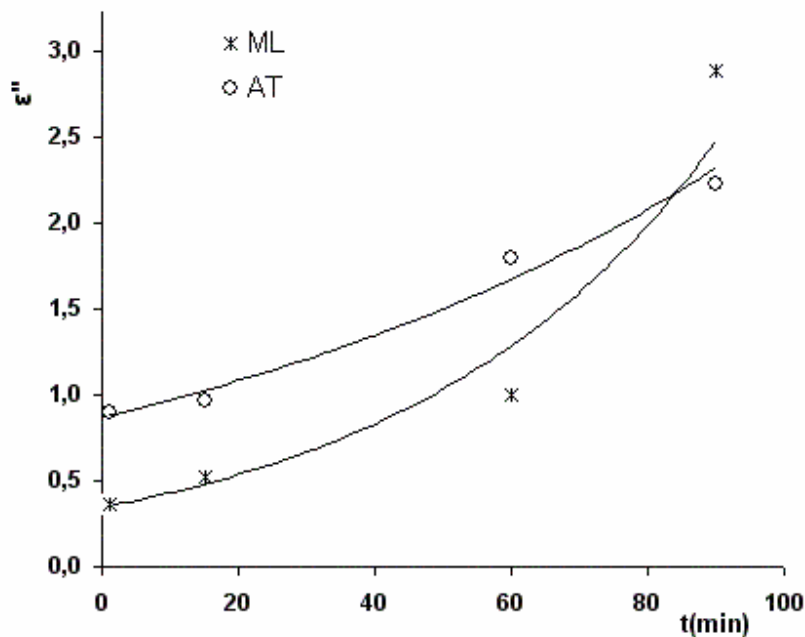
4.3.2 Οι μεταβολές του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης.

Τα αποτελέσματα της μελέτης της χρονικής εξέλιξης των τιμών του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$, στην περιοχή συχνοτήτων από 10kHz

έως 1MHz, αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων και σε ένα χρονικό εύρος από 1min έως 90min, δείχνουν τον ακόλουθο εκθετικό νόμο μεταβολής:

$$\varepsilon''(f, t) = \varepsilon''(f, t = 0) \cdot \exp(\lambda \cdot t) \quad \text{για } 1 \text{ min} \leq t \leq 90 \text{ min} \quad (4.3.3)$$

όπου λ ένας εκθετικός συντελεστής. Μια αντιπροσωπευτική μεταβολή των τιμών του φανταστικού μέρους ε'' της διηλεκτρικής συνάρτησης για τη συχνότητα των 20kHz για τα δείγματα AT και ML, παρουσιάζεται στο σχήμα 4.19.

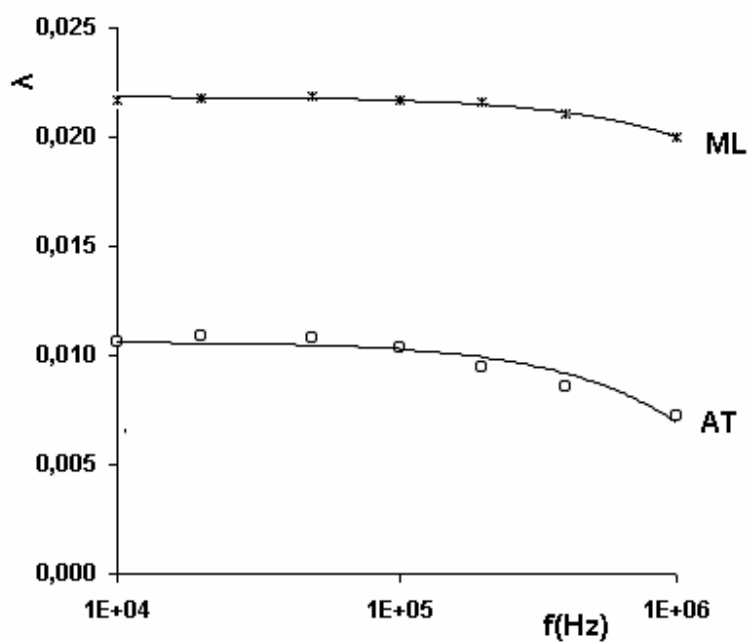


Σχήμα 4.19. Η απεικόνιση των τιμών της ε'' των δειγμάτων AT και ML, για τη συχνότητα $f = 20\text{kHz}$ σε συνάρτηση με το χρόνο t σε min αμέσως μετά την θέρμανση των δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών αποτελεσμάτων σύμφωνα με την εξίσωση 4.3.3 δίνουν τιμές των παραμέτρων λ και $\varepsilon''(f, t = 0)$ για επτά αντιπροσωπευτικές συχνότητες (από 10kHz έως 1MHz), που καταγράφονται στον πίνακα 4.3. Οι τιμές του εκθετικού συντελεστή λ στην περιοχή συχνοτήτων 10kHz έως 100kHz δεν εξαρτώνται από τη συχνότητα και διατηρούν πρακτικά σταθερές τιμές και για τα δύο δείγματα. Συγκεκριμένα έχουμε $\lambda \approx 0,22$ για το δείγμα ML και $\lambda \approx 0,11$ για το δείγμα AT. Στην περιοχή συχνοτήτων 100kHz έως 1MHz οι τιμές του λ παρουσιάζουν μια μικρή μείωση (βλέπε σχήμα 4.20)

Πίνακας 4.3. Οι τιμές των παραμέτρων της εξίσωσης 4.3.3 για τα δείγματα AT και ML που προέκυψαν από την προσαρμογή των πειραματικών αποτελεσμάτων της ε'' σε συνάρτηση με το χρόνο t

f(kHz)	Εκθέτης λ		$\varepsilon''(f, t = 0)$	
	ML	AT	ML	AT
1000	0,0200	0,0075	0,097	0,279
400	0,0211	0,0085	0,122	0,336
200	0,0216	0,0095	0,153	0,402
100	0,0217	0,0104	0,196	0,487
50	0,0219	0,0108	0,250	0,614
20	0,0218	0,0109	0,347	0,871
10	0,0217	0,0106	0,436	1,148



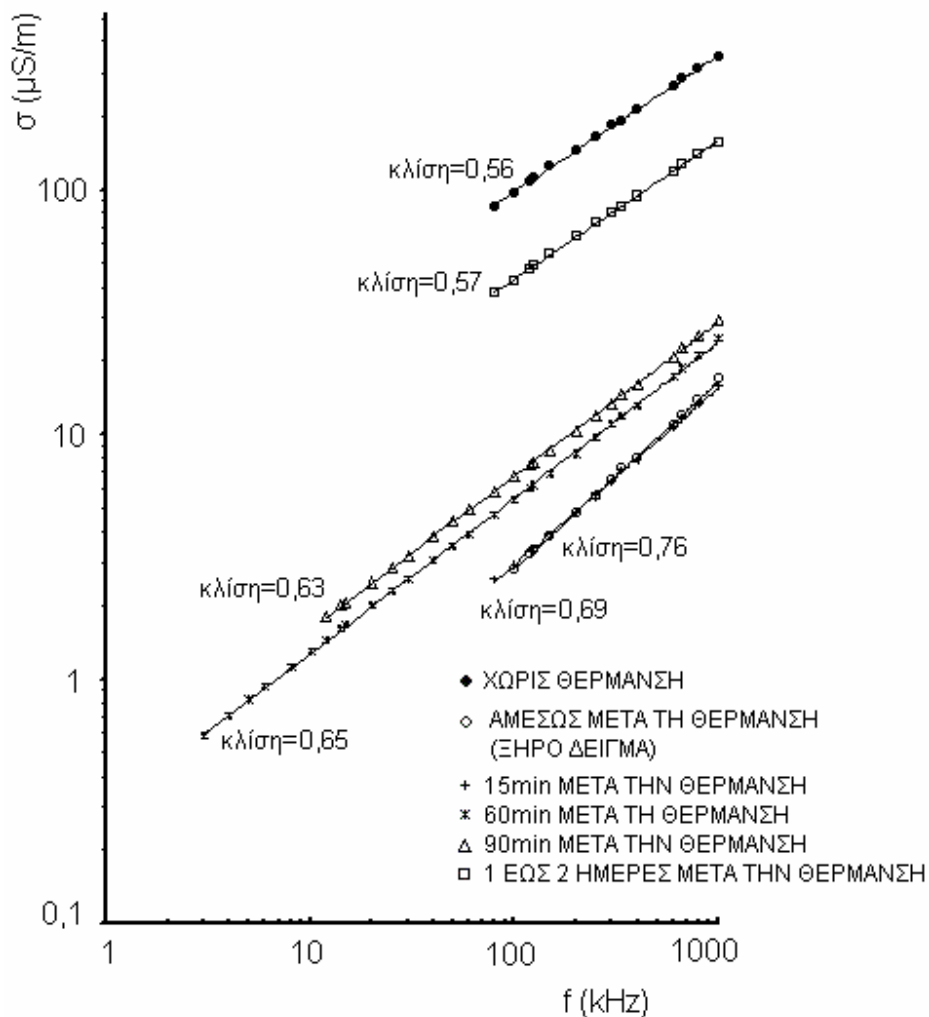
Σχήμα 4.20. Η απεικόνιση των τιμών του συντελεστή λ των δειγμάτων AT και ML, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f .

4.4 Η μεταβολή των παραμέτρων της ac αγωγιμότητας μετά την θέρμανση των δειγμάτων.

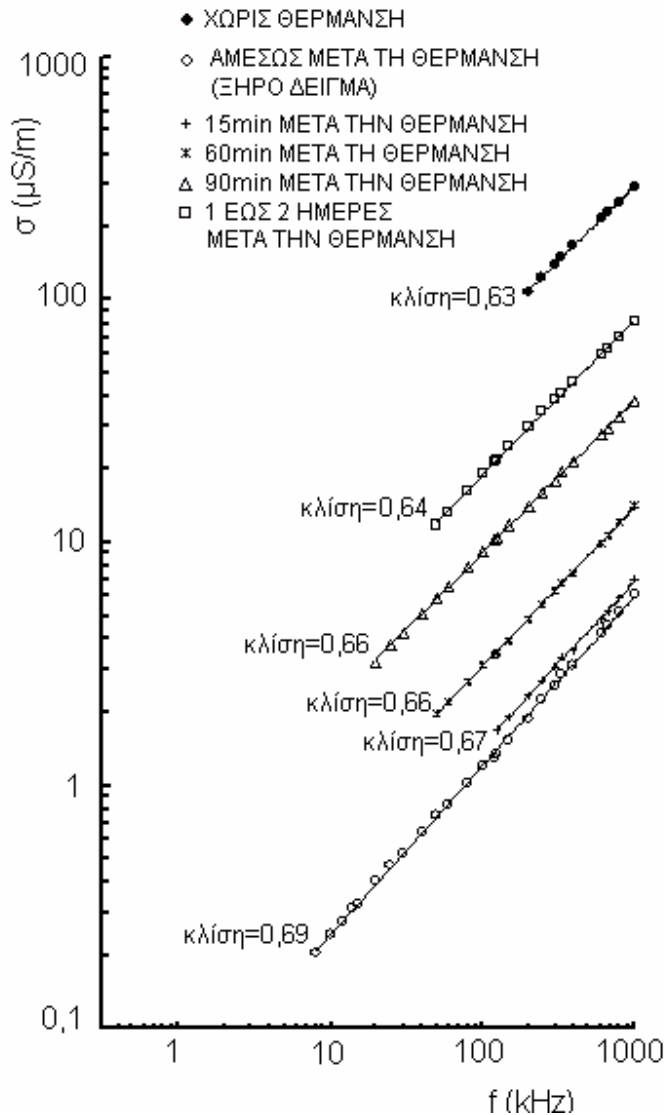
Στην παράγραφο 4.1.3 έγινε αναφορά ότι στην περιοχή των υψηλών συχνοτήτων από 50kHz έως 1MHz, οι τιμές της ac αγωγιμότητας ανεξάρτητα από την κατάσταση ενυδάτωσης των δειγμάτων υπακούουν τον γενικευμένο νόμο:

$$\sigma_{ac} = A \cdot f^n \quad (4.4.1)$$

Στα σχήματα 4.21 και 4.22 παρουσιάζονται για τα δείγματα AT και ML αντίστοιχα τα λογαριθμικά διαγράμματα των τιμών της ac αγωγιμότητας στις υψηλές συχνότητες και παράλληλα αποδίδεται η προσαρμογή των πειραματικών τιμών με τον νόμο καθολικής ισχύος (εξίσωση 4.4.1).



Σχήμα 4.21. Οι τιμές της ac αγωγιμότητας,, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα AT στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Η συνεχής γραμμή [—] αντιστοιχεί στην προσαρμογή χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.4.1.



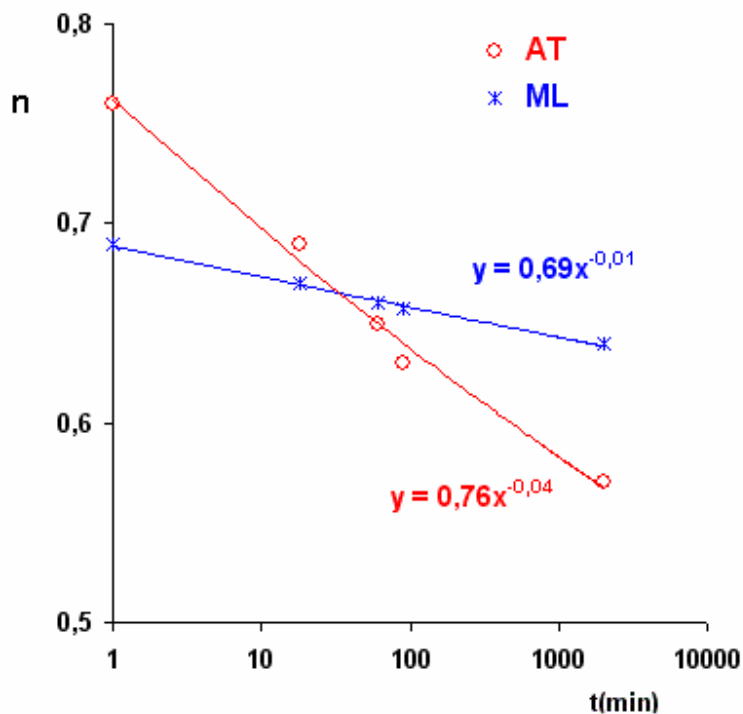
Σχήμα 4.22. Οι τιμές της ac αγωγιμότητας,, σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , για το δείγμα ML στην περιοχή υψηλών συχνοτήτων. Η συνεχής γραμμή [—] αντιστοιχεί στην προσαρμογή χρησιμοποιώντας την εξίσωση 4.4.1.

Από την ανωτέρω διαδικασία προσαρμογής, οι τιμές του εκθέτη n που υπολογίζονται και αντιστοιχούν σε διάφορες καταστάσεις ενυδάτωσης μετά την θέρμανση των δειγμάτων, καταγράφονται στον πίνακα 4.4. Στο διάγραμμα του σχήματος 4.23 παρουσιάζονται οι μεταβολές του εκθέτη n της εξίσωσης 4.4.1 σε διάφορες χρονικές

στιγμές μετά την ξήρανση των δειγμάτων, σε λογαριθμικό άξονα χρόνου. Παρατηρείται μια μείωση των τιμών του εκθέτη n καθώς παρέρχεται ο χρόνος και τα δείγματα αρχίζουν προοδευτικά να ενυδατώνονται..

Πίνακας 4.4. Οι τιμές του εκθέτη n της εξίσωσης 4.4.1 σε διάφορες χρονικές στιγμές μετά την ξήρανση των δειγμάτων και πριν την ξήρανση.

Κατάσταση δειγμάτων	Τιμές εκθέτη n	
	Δείγμα AT	Δείγμα ML
Πριν την θέρμανση	0,56	0,63
Εντελώς ξηρά	0,76	0,69
18min μετά την ξήρανση	0,69	0,67
60min μετά την ξήρανση	0,65	0,66
90min μετά την ξήρανση	0,63	0,66
1 έως 2 ημέρες μετά την ξήρανση	0,57	0,64



Σχήμα 4.23. Οι μεταβολές των τιμών του εκθέτη n της εξίσωσης 4.4.1 σε συνάρτηση με τον χρόνο t (σε λογαριθμική κλίμακα), μετά την ξήρανση των δειγμάτων. Η συνεχής γραμμή [—] και η [—] αντιστοιχούν στην

προσαρμογή με ένα εμπειρικό νόμο δύναμης (εξίσωση 4.4.2.) για τα δείγματα AT και ML αντίστοιχα.

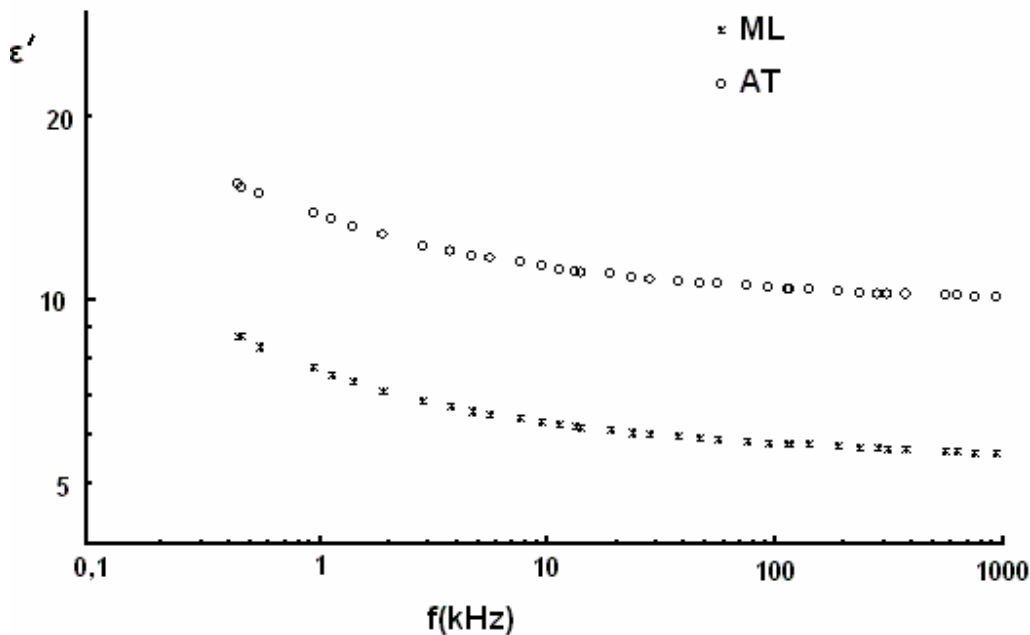
Η διαδικασία της προσαρμογής (fitting) των τιμών του εκθέτη n σε συνάρτηση με το χρόνο t δείχνει ότι η συσχέτιση $n - t$ μπορεί να περιγραφεί ικανοποιητικά με ένα εμπειρικό νόμο της μορφής:

$$n = n_0 \cdot t^{-\gamma} \quad (4.4.2)$$

όπου n_0 η τιμή του εκθέτη για εντελώς ξηρό δείγμα. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής (σχήμα 4.23) δίνουν για τον εκθέτη γ διαφορετικές τιμές και συγκεκριμένα για το δείγμα ML τιμή $\gamma = 0,01$, ενώ για το δείγμα AT τετραπλάσια τιμή ($\gamma = 0,04$). Το γεγονός αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η ενυδάτωση στο δείγμα AT αλλοιώνει αισθητά τη τιμή του εκθέτη n , ενώ στο δείγμα ML η τιμή του εκθέτη n ελάχιστα μεταβάλλεται..

4.5 Η διηλεκτρική απόκριση των εντελώς ξηρών δειγμάτων.

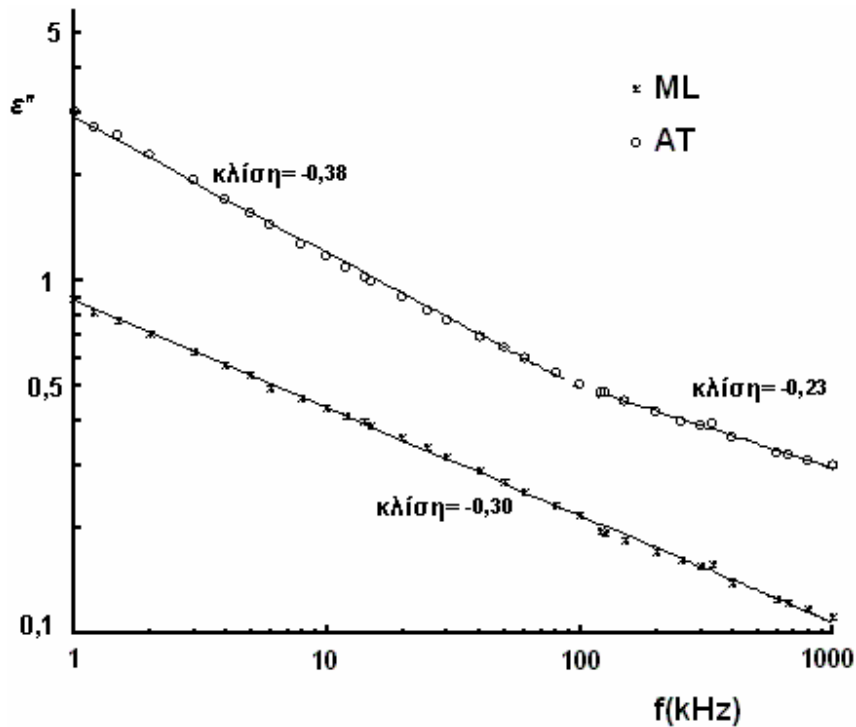
Σ' αυτή την παράγραφο θα παρουσιάσουμε την διηλεκτρική συμπεριφορά των δειγμάτων σε κατάσταση πλήρους ξηρότητας, η οποία επιτεύχθηκε μετά από παρατεταμένη θέρμανση εντός κλιβάνου σε θερμοκρασία 400K επί 5 ώρες. Τα δείγματα σε ξηρά κατάσταση είναι απαλλαγμένα από τα εγκλωβισμένα μόρια νερού στους πόρους, στις ρωγμές ή σε οποιεσδήποτε άλλες ατέλειες. Η μορφή της διηλεκτρικής απόκρισης των ξηρών δειγμάτων θα αποτελέσει ένα εργαλείο εντοπισμού των διαφορών μεταξύ τους, που σχετίζονται με τις συνθήκες δημιουργίας των γεωυλικών και πιθανώς με τον διαφορετικό βαθμό της γεωτεκτονικής παραμόρφωσης.



Σχήμα 4.24. Το πραγματικό μέρος ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , σε λογαριθμικούς άξονες για τα δείγματα ML και AT σε εντελώς ξηρά κατάσταση.

Στο σχήμα 4.24 παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη συχνότητα του πραγματικού μέρους ϵ' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , για τα δείγματα ML και AT αμέσως μετά τη θέρμανσή τους (εντελώς ξηρά κατάσταση). Το δείγμα AT παρουσιάζει υψηλότερες τιμές για την ϵ' σε όλο το φάσμα συχνοτήτων από 0.5kHz έως 1MHz έναντι του δείγματος ML. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο διαφορετικό πορώδες και στην πιθανή διαφορετικότητα στη γεωμετρία των πόρων μεταξύ των δυο γεωυλικών. Επίσης και τα δύο δείγματα στις χαμηλότερες συχνοτήτες (0.5kHz έως 1MHz) παρουσιάζουν μία διασπορά σαφώς μεγαλύτερη από εκείνη των υψηλότερων συχνοτήτων.

Στο σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η εξάρτηση από τη συχνότητα του φανταστικού μέρους ϵ'' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ^* , για τα δείγματα ML και AT αμέσως μετά τη θέρμανσή τους. Είναι εμφανής η απουσία κορυφών απωλειών σε αντίθεση με την περίπτωση των ενυδατωμένων δειγμάτων, που στην αντίστοιχη περιοχή συχνοτήτων εμφανίζουν έντονη κορυφή απωλειών, των οποίων τα χαρακτηριστικά μελετήθηκαν στην παράγραφο 4.2.



Σχήμα 4.25. Το φανταστικό μέρος ε'' της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ε^* , σε συνάρτηση με τη συχνότητα f , σε λογαριθμικούς άξονες για τα δείγματα ML και AT σε εντελώς ξηρά κατάσταση. Η συνεχής γραμμή [—] αντιστοιχεί στην προσαρμογή με το νόμο καθολικής ισχύος (εξίσωση 4.5.1).

Για το δείγμα AT στην περιοχή συχνοτήτων από 1kHz έως 1MHz, οι τιμές της ε'' είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του δείγματος ML. Στην ανωτέρω περιοχή συχνοτήτων για το δείγμα ML οι τιμές της ε'' υπακούουν το νόμο καθολικής ισχύος:

$$\varepsilon''(f) = \frac{A}{f^{1-n}} \quad (4.5.1)$$

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων $\varepsilon''(f)$ με βάση την εξίσωση 4.5.1 δίνει για τον εκθέτη τιμή $n = 0,7$. Για το δείγμα AT έχουμε μια διαφορετική συμπεριφορά. Στις υψηλές συχνότητες ($f > 100\text{kHz}$) η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων ικανοποιείται με τιμή για τον εκθέτη $n = 0,77$, και για τις χαμηλές συχνότητες ($f < 100\text{kHz}$) προκύπτει $n = 0,62$. Η απουσία κορυφών απωλειών αφ' ενός και οι σχετικά τιμές του εκθέτη n και για τα δύο δείγματα σημαίνει ότι κυριαρχούν οι μηχανισμοί κινούμενων φορτίων μεταπήδησης (mobile hopping charge).

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η διηλεκτρική συμπεριφορά σε ένα φάσμα των συχνοτήτων από 1kHz έως 1MHz, δειγμάτων, που ήταν ολόκενοι σκόπελοι, με προέλευση από την παράκτια βορειοανατολική Σικελία (δείγματα AT) και από τον Κορινθιακό κόλπο της περιοχής Μαύρα Λιθάρια (δείγματα ML), μελετήθηκε σε θερμοκρασία 295K. Τα δυο δείγματα σε ατμοσφαιρικές συνθήκες παρουσιάζουν διαφορετικά επίπεδα ενυδάτωσης, γεγονός που διαπιστώνει κανείς και από τη διαφορετική διηλεκτρική απόκριση. Τα δείγματα σε ξηρά κατάσταση παρουσιάζουν πολύ μικρότερες τιμές του πραγματικού και φανταστικού μέρους της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς καθώς και της ααγωγιμότητας, σε σχέση με τα ενυδατωμένα

Η διηλεκτρική απόκριση τόσο σε ενυδατωμένη όσο και σε ξηρά κατάσταση των ανωτέρω δειγμάτων παρουσιάζει μερικές χαρακτηριστικές διαφορετικές συμπεριφορές όσο αφορά τα δυο δείγματα. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα δυο ανωτέρω δείγματα συγκρινόμενα μεταξύ ως προς το ποσοστό ενυδάτωσης παρουσιάζουν διαφορετικά ποσοστά 0,52% το δείγμα AT και 0,44% το δείγμα ML. Η ανωτέρω διαφορά ανιχνεύεται μέσω της διηλεκτρικής απόκρισης. Συγκεκριμένα το δείγμα AT παρουσιάζει εντονότερη διηλεκτρική διασπορά σε σχέση με το δείγμα ML. Η ανάλυση της διηλεκτρικής αποκατάστασης των ενυδατωμένων δειγμάτων χρησιμοποιώντας την εμπειρική εξίσωση Havriliak – Negami (HN) δίνει για το δείγμα AT πολύ μεγαλύτερο μέτρο διηλεκτρικής αποκατάστασης ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$), έναντι του δείγματος ML.

Η χρονική εξέλιξη των τιμών της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$, κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης των δειγμάτων μελετήθηκε επίσης. Προσδιορίστηκε ένας συντελεστής μ , που εκφράζει το ρυθμό μεταβολής του πραγματικού μέρους της σύνθετης διηλεκτρικής σταθεράς ϵ' , κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης των δειγμάτων, από μια αρχική κατάσταση πλήρους ξηρότητας μέχρι την τελική κατάσταση ενυδάτωσης. Ο συντελεστής μ , αν και εξαρτώμενος από τη συχνότητα έχει για όλες τις συχνότητες για το δείγμα ML τιμές μεγαλύτερες σε σχέση με το δείγμα AT. Δηλαδή παρόλο που το δείγμα ML παρουσιάζει στην τελική κατάσταση ενυδάτωσης μικρότερα ποσοστά συγκρατημένου νερού έναντι του δείγματος AT, από τις διηλεκτρικές μετρήσεις φαίνεται

να προσροφά μόρια νερού με υψηλότερους ρυθμούς. Το γεγονός αυτό μπορεί να επαληθευτεί και με μέτρηση του βάρους των δειγμάτων κατά την διάρκεια της ενυδάτωσης. Ανάλογες συμπεριφορές διαπιστώνονται και από την μελέτη της χρονικής εξέλιξης των τιμών του φανταστικού μέρους ϵ'' της διηλεκτρικής συνάρτησης $\epsilon^*(f)$. Αυτή η διαφορετικότητα των ρυθμών αύξησης των τιμών της διηλεκτρικής σταθεράς πρέπει να σχετίζεται με την διαφορετικότητα της γεωμετρία των πόρων μεταξύ των δυο γεωυλικών.

Η διηλεκτρική απόκριση των δειγμάτων σε ξηρά κατάσταση μπορεί να αποτελέσει το βασικό εργαλείο εντοπισμού των διαφορών μεταξύ των δυο γεωυλικών και πιθανώς του διαφορετικού βαθμού της γεωτεκτονικής τους παραμόρφωσης. Τα πειραματικά αποτελέσματα της διηλεκτρικής φασματοσκοπίας στο φάσμα συχνοτήτων από 1kHz έως 1MHz για τον παράγοντα απωλειών ϵ'' δεν δίνουν κορυφή και οι τιμές του ϵ'' υπακούουν στον γενικευμένο ο νόμος $\epsilon'' \propto f^{n-1}$, αλλά με διαφορετικές τιμές του έκθετη n για τα δυο γεωυλικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- Asami, K., 2002. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy, *Prog. Polym. Sci*, 27, 1617-1659.
- Alvarez, F. Allegria, A. Colmenero, J. 1991 *Phys.Rev.B*,44,14,7306
- Bell, F. G. 2000. *Engineering properties of soils and rocks* Blackwell Science Publishers
- Chelidze, T. L., & Gueguen, Y., 1999. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review- I. Theoretical model, *Geophys. J. Int.*, 137, 1-15.
- Chelidze, T. L., Gueguen, Y., & Ruffet, C., 1999. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review- II. Experimental results and interpretation, *Geophys. J. Int.*, 137, 16-34.
- Cole, R.H., 1950. Dielectric relaxation in glycerine, *J. Chem. Phys.*, 18, 1417pp.
- Cole, K.S., & Cole, R.H., 1941. Dispersion and absorption in dielectrics, *J. Chem. Phys.*, 9, 341-351.
- Davidson, D.W., & Cole, R.H., 1951. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and *n*-propanol, *J. Chem. Phys.*, 19, 1484-1490.
- Debye. P. 1945 *Polar Molecules*. Dover Publications, New York.
- De Groot, S. & Mazur, P., 1967. *Thermodynamics of Irreversible Processes*, Mir, Moscow (Russian edition)
- Dissado, L.A Hill, R.M. 1989 "The fractal nature of the cluster model dielectric response functions," *J. Appl. Phys*, vol.66,pp 2511-2524
- Ekanayake H. 2003, *Application of Dielectric Spectroscopy for Estimating Moisture Content in Power Transformers* Thesis for the Univ. Techn. Göteborg, Sweden
- Chelidze, T.L, Gueguen Y and Ruffet, C. 1999 "Electrical spectroscopy of porous rocks: a review –II. Experimental results and interpretation," *Geophys. J. Int.*, vol.137,pp.16-34.
- Glover, P.W.J., Meredith, P.G., Sammonds, P.R., & Murrel, S.A.F., 1994a. Ionic surface electrical conductivity in sandstone, *J. geophys. Res.*, 99 (B11), 21635–21650.
- Glover, P.W.J., Meredith, P.G., Sammonds, P.R., & Murrel, S.A.F., 1994b. Measurements of complex electrical conductivity and fluid permeabilities in porous

- rocks at raised confining pressures, in *Rock Mechanics in Petroleum Engineering, Proc. EUROROCK94*, Delft, Balkema, Amsterdam, pp. 29–36.
- Hanai, T., 1968. Electrical properties of emulsions, in *Emulsion Science*, pp. 354-478, ed. Sherman, P., Academic Press, New York.
- Havriliak, S., & Negami, S., 1966. A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems, *J. Polym. Sci., C*, 14, 99-117.
- Hedving, P. 1977. “Dielectric Spectroscopy in Polymers”, Adam Hilger, Bristol.
- Hilfer, R., 1996. Transport and Relaxation Phenomena in Porous Media, *Adv. Chem. Phys.*, XCII, pp 299.
- Hilfer, R., Widjajakusuma, J., & Biswal, B., 2000. Macroscopic dielectric constant for microstructures of sedimentary rocks, *Granular matter 2*, Springer- Verlag, 137-141.
- Palciauskas, V., 1994. *Introduction to the Physics of rocks* Princeton University Press, Princeton.
- Von Hippel, A.R., 1954. *Dielectrics and waves*, John Wiley & Sons, New York.
- Howell, B. F., & Licastro, P. H., 1961. Dielectric behavior of rocks and mineral, *Am. Mineral.*, 46, 269-288.
- Jaeger, J. C. N.G.W. 1979 Cook, *Fundamentals of rock mechanics*, Chapman and Hall Publishers.
- Jonscher, A. K., 1983. *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Press , 219-226.
- Jonscher, A.K 1996. *Dielectric Relaxation in Solids* Chelsea Dielectric
- Jonscher, A. K., 1999. Dielectric relaxation in solids, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 32, 57–70.
- Kershaw, S., 2000. Quaternary reefs of Northeastern Sicily: Structure and growth controls in an unstable tectonic setting, *Journal of Coastal Research*, 16, 1037-1062.
- Knight, R., 1983. The use of complex plane plots in studying the electrical response of rocks, *J. Geomag. Geoelectr.*, 35, 767–776.
- Konsky, O'. C.T., 1960. Electrical properties of macromolecules. V. Theory of ionic polarization of polyelectrolytes, *J. Phys. Chem.*, 64, 605-619.
- Roberts J.J.& Lin W. 1997. Electrical properties of partially saturated Topopah Spring tuff: water distribution as a function as saturation, *Water Res Research* 33,577-587.
- Lesmes, David, P., & Morgan Frank D., 2001. Dielectric spectroscopy of sedimentary rocks, *Journal of Geophysical Research.*, 106, B7, 13329-13346.

- Macdonald, J.R., (Ed). 1987. *Impedance Spectroscopy*, Wiley, New York.
- Maxwell, J.C., 1891. *A Treatise on Electricity and Magnetism* 3rd edn, vol 1 (Oxford: Clarendon), reprinted 1954 (New York: Dover), p 246.
- Mogi, K., 1985. *Earthquake Prediction*, Academic Press, New York.
- Oask, W, Tkacz-Smiech K, 1997 “Isothermal depolarization currents in triglycine sulphate,” *Applied Physics A*, vol.65, pp 439-444.
- Roberts, J.J & Tyburczy, J.A., 1994. Frequency dependent electrical properties of minerals and partial melts, *Surv. Geophys.*, 15,239-262.
- Ruffet, C., 1993. La conductivite electrique complexe dans quelques roches cristales, PhD thesis, University of Strasbourg.
- Ruffet, C., Gueguen, Y., & Darot M., 1991a. Rock conductivity and fractal nature of porosity, *Terra Nova*, 3, 265–275.
- Ruffet, C., Gueguen, Y., & Darot, M., 1991b. Complex measurements and fractal nature of porosity, *Geophysics*, 56, 758–768.
- Triantis, D. Anastasiadis, C. Stavrakas, I. Vallianatos, F.2004 “Dielectric characteristics of marble rocks after the application of various stress modes before fracture”, *WSEAS Transactions on Systems*, vol. 3, pp. 102-106.
- Triantis, D. Anastasiadis, C. Stavrakas, I. Vallianatos, F.2003, “Ac conductivity of marble after the application of various stress modes before fracture”, 3rd *International Conference on NDT*, Conference Proceedings, Chania, pp. 252-254.
- Wagner, K.W., 1914. Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen, *Archiv für Electrotechnik II*(9), 371–387, (in German).