

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice PhD Thesis, sv. 443

ISSN 1213-4198

thesis IS

Ing. Rostislav Stráník

**Dielektrická
relaxační spektroskopie glycerolu**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
Ústav fyziky

Ing. Rostislav Stráník

DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE GLYCEROLU

DIELECTRIC RELAXATION SPECTROSCOPY OF GLYCEROL

Zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Mikroelektronika a technologie
Školitel: Doc. Ing. Karel Liedermann, CSc.
Oponenti: Prof. Ing. Václav Mentlík, CSc.
Doc. Ing. Jaroslav Lelák, Ph.D.
Datum obhajoby: 9. 1. 2008

Klíčová slova

Dielektrická relaxační spektroskopie, dielektrická spektroskopie, dielektrika, fyzikální stárnutí, glycerol

Keywords

Dielectric relaxation spectroscopy, dielectric spectrum, dielectrics, physical aging, glycerol

Místo uložení práce

Práce je k dispozici na Vědeckém oddělení děkanátu FEKT VUT v Brně, Údolní 53, Brno, 602 00

Obsah

1	ÚVOD.....	5
2	DOSAVADNÍ VÝVOJ.....	7
2.1	DIELEKTRICKÁ POLARIZACE	7
2.2	POLARIZAČNÍ MECHANISMY.....	8
2.3	DIELEKTRIKUM V ČASOVĚ PROMĚNNÉM ELEKTRICKÉM POLI	9
2.4	DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE.....	11
2.5	FUNKCE ROZLOŽENÍ RELAXAČNÍCH DOB.....	11
3	CÍLE DISERTACE	15
4	EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ.....	16
4.1	TEPLOTNÍ KOMORY	17
4.2	POSTUP PŘÍPRAVY VZORKU	17
5	EXPERIMENT	19
5.1	SPECIFIKACE MĚŘENÉHO VZORKU.....	19
5.2	POSTUP MĚŘENÍ A VYHODNOCOVÁNÍ	19
5.3	VÝSLEDKY EXPERIMENTU.....	20
5.4	VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTU.....	22
6	ZÁVĚR	27
7	LITERATURA.....	29
	CURRICULUM VITAE.....	30
	ABSTRACT.....	31

1 ÚVOD

Nutným předpokladem pro správnou aplikaci materiálů v technických zařízeních je znalost jejich vlastností. Studiu vlastností látek je proto důležité věnovat maximální péči a odvozovat jejich chování od fyzikálních a chemických zákonů a procesů, kterými procházejí. Je tedy nutné využívat nejen nové obecné poznatky teoretického charakteru, ale zejména nových experimentálních metod. Tyto experimentální metody se především využívají k diagnostice elektrotechnických materiálů.

Při vyšetřování dielektrických materiálů je zapotřebí vhodně zvolit analytickou metodu. Jednou z experimentálních metod, která v posledních přibližně dvou desetiletích udělala velký krok kupředu, je dielektrická relaxační spektroskopie (DRS). Je to metoda na rozhraní fyziky, chemie, elektrotechniky a materiálového inženýrství, kterou lze použít ke studiu různých materiálových, především však dielektrických soustav.

Principem DRS je sledování odezvy polarizace částic na základě změny frekvence elektrického pole v širokém frekvenčním pásmu. Polarizační relaxační jevy je možno sledovat buď ve střídavém elektrickém poli měřeními frekvenčních závislostí složek komplexní permitivity, nebo ve stejnosměrném elektrickém poli, kdy se potom jedná o měření časové závislosti nabíjecích a vybíjecích proudů. Z toho plyne, že materiály se dají pomocí DRS studovat ve frekvenční a nebo časové oblasti. Výsledky z obou oblastí jsou navzájem fyzikálně ekvivalentní; a z předchozího tvrzení vyplývá, že i převoditelné. Převod mezi časovou a frekvenční oblastí je možný pomocí Fourierovy či Laplaceovy transformace [1, 2].

Dielektrické relaxační spektroskopie lze použít ke studiu různých materiálových soustav, od plynů až po různé druhy tuhých látek. Vhodnou se DRS jeví pro případ makromolekulárních látek. Analýzou frekvenčních a teplotních průběhů materiálových veličin lze u těchto látek mimo jiné posoudit míru pohyblivosti makromolekul v elektrickém, popřípadě tepelném poli. Dielektrická relaxační spektroskopie se však dá použít pro analýzu pohyblivosti i v nízkomolekulárních látkách. Obecně DRS poskytuje informace o velikosti dipólového momentu, o míře korelace mezi jednotlivými dipólovými momenty při jejich otáčení pod působením vnějšího elektrického pole i o dalším charakteru jejich pohybu.

Samostatným tématem je v DRS existence fenoménu označovaného v anglické literatuře jako „excess wing“ (tentýž anglický pojem se ujal i v literatuře německé). V této práci se používá označení nadbytečná složka. Podstatou nadbytečné složky je to, že v dielektrickém spektru dochází (při frekvencích vyšších, než je frekvence maxima) ke změně rychlosti poklesu ϵ'' s rostoucí frekvencí. Tento jev lze nejlépe pozorovat v logaritmicko – logaritmických souřadnicích ($\log \epsilon'' = F(\log f)$). Je patrný jako zvýšené hodnoty ϵ'' . Zvýšené hodnoty se rozumí hodnoty vyšší, než by v této části spektra odpovídalo teoretickým předpokladům. Nadbytečná složka byla pozorována u řady nízkomolekulárních látek [3, 4 a 5], později i u dalších materiálů.

Nyní se zdá, že tato nadbytečná složka není pouhým doplňkem, ale je naopak charakterickým jevem i u mnoha dalších nízkomolekulárních látek.

Práce se zabývá studiem nadbytečné složky ztrátového čísla ϵ'' v glycerolu při změnách teploty pomocí dielektrické relaxační spektroskopie. Důraz je kladen na zkoumání a vyhodnocování vlastností glycerolu, tj. nízkomolekulární látky, která je výchozí látkou pro další materiály.

Předmětem činnosti se také stalo částečné dobudování a zprovoznění pracoviště pro dielektrická měření vlastností materiálů při velmi nízkých teplotách. Právě zkoumání chování materiálů při nízkých teplotách je výhodné z hlediska následného vyhodnocení, interpretace a vyvození závěrů. Relaxační pochody jsou při těchto podmínkách ve zvoleném typu materiálu lépe pozorovatelné.

Výzkum za pomoci metody DRS byl prováděn na vzorku glycerolu, který je komerčně dostupný na trhu. Tento materiál byl dodaný firmou Sigma Aldrich a má označení „glycerol anhydrous“ (tj. bezvodý) s garantovanou čistotou 99,5 %. Vzorek glycerolu byl zvolen záměrně z důvodu dostatečných znalostí jeho struktury a chování (dobře viditelné nadbytečné složky). Měřený vzorek byl v průběhu experimentu vystaven různým teplotám a následně byly proměřovány jeho vlastnosti v elektrickém poli. Především se jednalo o zkoumání vlivu teploty na vzorky materiálu, jeho expozici při určitých teplotách, zjišťování typu relaxace a v poslední části vyčíslení velikosti nadbytečné složky. Měření a analýza poté vyústily do kvantifikace nadbytečné složky ztrátového činitele a její závislosti na teplotě. Tato práce tak představuje příspěvek k poznání a popisu dielektrických spekter glycerolu při nízkých teplotách.

2 DOSAVADNÍ VÝVOJ

2.1 DIELEKTRICKÁ POLARIZACE

Polarizace dielektrik je fyzikální jev, při kterém se působením vnějšího, resp. vnitřního (lokálního) elektrického pole přemisťují (posouvají) elektricky vázané náboje dielektrika ze svých rovnovážných poloh do nových, na malé omezené vzdálenosti a vyvolávají tím vznik indukovaného elektrického dipólu. Pokud obsahuje látka dipólové molekuly, natácejí se do směru elektrického pole.

Velikost indukovaného dipólového momentu je úměrná velikosti působící intenzity lokálního elektrického pole; platí

$$\vec{\mu}_i = \alpha \cdot \vec{E}_l \quad , \quad (1)$$

kde α je polarizovatelnost. Lokální elektrické pole je elektrické pole bezprostředně působící na danou polarizovatelnou částici. Intenzita tohoto pole je vždy větší než intenzita makroskopického elektrického pole.

Dielektrická polarizace představuje vektorový součet všech dipólových momentů molekul. Proto platí:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{\mu}_i}{V} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_l \quad , \quad (2)$$

kde n je koncentrace polarizovatelných částic.

Míra polarizace dielektrika se také hodnotí podle zvětšení kapacity kondenzátoru při záměně vakua nebo vzduchu mezi deskami kondenzátoru daným materiálem.

Plošná hustota náboje na elektrodách vakuového kondenzátoru je rovna elektrické indukci

$$\vec{D} = \epsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} \quad . \quad (3)$$

Vektor elektrické polarizace \vec{P} je závislý na intenzitě elektrického vnějšího (makroskopického) pole \vec{E} . Tato závislost je vyjádřena vztahem:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \cdot \kappa \cdot \vec{E} \quad , \quad (4)$$

kde κ je dielektrická susceptibilita, ϵ_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$).

Veličiny \vec{E} , \vec{D} a \vec{P} jsou obecně vektorové; v izotropním dielektriku však stačí pouze pojetí skalární. Nejběžnější jsou dielektrika lineární, pro která je polarizace přímo úměrná intenzitě elektrického pole.

Dosazením (4) do (3) se skalárně obdrží:

$$D = \epsilon_0 E + \kappa \epsilon_0 E = \epsilon_0 (1 + \kappa) E = \epsilon_0 \epsilon_r E \quad . \quad (5)$$

U nelineárních dielektrik závisí ϵ_r i na intenzitě přiloženého elektrického pole, zpravidla je však funkcí teploty a frekvence elektrického pole, eventuálně i dalších činitelů.

2.2 POLARIZAČNÍ MECHANISMY

V dielektrických látkách se často vyskytuje současně několik druhů polarizací, přičemž slabší z nich bývají překryty mechanismy silnějšími. Polarizace se podle doby ustálení polarizace rozdělují do tří základních skupin:

- pružné (elastické) polarizace
- relaxační polarizace
- polarizace zvláštní

Výše uvedené základní skupiny polarizací zahrnují několik konkrétních typů polarizací:

pružné polarizace	- elektronová - iontová (pružná)
pomalé polarizace	- dipólová - iontová – relaxační
zvláštní polarizace	- mezivrstvová (migrační) - samovolná (spontánní) - trvalá (permanentní) - rezonanční

Pružné (elastické) polarizace - vyznačují se tím, že vázané elektrické náboje (elektrony, ionty) jsou ve svých rovnovážných polohách vázány pružnými elektrostatickými silami. Proto jejich vychýlení působením vnějšího elektrického pole a následně návrat do rovnovážné polohy po zániku pole se odehrává velmi rychle v porovnání s ostatními druhy polarizací, prakticky okamžitě a bez ztrát energie. Nejsou závislé na frekvenci v celém rozsahu frekvencí používaných v elektrotechnice.

Relaxační polarizace - vyznačují se tím, že po přiložení elektrického pole přibývá polarizace pomalu a stejně tak polarizace pomalu ubývá po odpojení pole. K ustálení těchto jevů je potřeba relativně dlouhé doby. Časová změna polarizace má po připojení elektrického pole a po jeho odpojení v prvním případě exponenciální tvar a lze ji vyjádřit rovnicemi -

$$\text{po připojení elektrického pole } P = P_s \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (6)$$

$$\text{po odpojení elektrického pole } P = P_s \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (7)$$

Tyto polarizace jsou velmi závislé na teplotě a na frekvenci a jsou provázeny ztrátami energie v dielektriku, které se tím ohřívá.

Zvláštní polarizace – do této skupiny polarizací patří polarizace, které mají své specifické vlastnosti a nejsou zařazeny do předchozích skupin pružných a pomalých polarizací.

2.3 DIELEKTRIKUM V ČASOVĚ PROMĚNNÉM ELEKTRICKÉM POLI

Působením střídavého elektrického pole na dielektrikum, jehož intenzita $\vec{E}(t)$ se mění v závislosti na čase podle vztahu

$$\vec{E}(t) = \vec{E} \cdot \cos \omega t \quad , \quad (8)$$

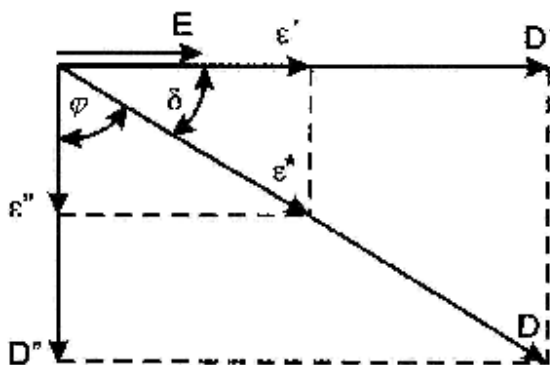
se projeví dynamické vlastnosti dielektrika. Elektrická indukce $\vec{D}(t)$ je rovněž periodickou funkcí kruhové frekvence a intenzity elektrického pole. Následkem relaxačních mechanismů polarizace dielektrika, které souvisí se ztrátami energie v dielektriku, se dielektrická indukce $\vec{D}(t)$ opožďuje o ztrátový úhel δ za intenzitou elektrického pole $\vec{E}(t)$. Pak je permitivita dielektrika komplexní veličinou označovanou ϵ^* a je dána vztahem

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad . \quad (9)$$

Komplexní permitivita je funkcí frekvence elektrického pole a popisuje chování technického dielektrika ve střídavém elektrickém poli. Časové zpoždování vektoru elektrické indukce za vektorem elektrického pole vyjadřuje vztah

$$\vec{D}(t) = \vec{D} \cdot \cos(\omega t - \delta) \quad . \quad (10)$$

Vektorový diagram komplexní permitivity zobrazuje obr. 1.



Obr. 1 Vektorový diagram D , E a ϵ^*

Komplexní permitivita je tvořena dvěma složkami:

$\epsilon'(\omega)$ - reálnou složkou, která zastupuje relativní permitivitu jako míru kapacitního charakteru dielektrika, přičemž:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega) = \epsilon_s \quad - \text{statická relativní permitivita} \quad (11)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty \quad - \text{optická relativní permitivita} \quad (12)$$

$\varepsilon''(\omega)$ – imaginární složkou, označovanou rovněž jako ztrátové číslo, která je úměrná polarizačním ztrátám v dielektriku ve střídavém elektrickém poli.

Z vektorového diagramu elektrické indukce a komplexní permitivity podle obr. 1. vyplývá pro ztrátové číslo vztah

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \operatorname{tg} \delta \quad (13)$$

Úhel δ představuje míru dielektrických ztrát; proto se nazývá ztrátový úhlem, tangenta tohoto úhlu se označuje jako ztrátový činitel.

Teorii komplexní permitivity se zabýval Debye (podle [6]), který odvodil za předpokladu, že nenastává rozptyl relaxačních dob, pro komplexní permitivitu vztah

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (14)$$

Porovnáním vztahu (9) a vztahu (14), označovaného jako Debyeova rovnice, lze odvodit výrazy pro složky komplexní permitivity ve tvaru:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (15)$$

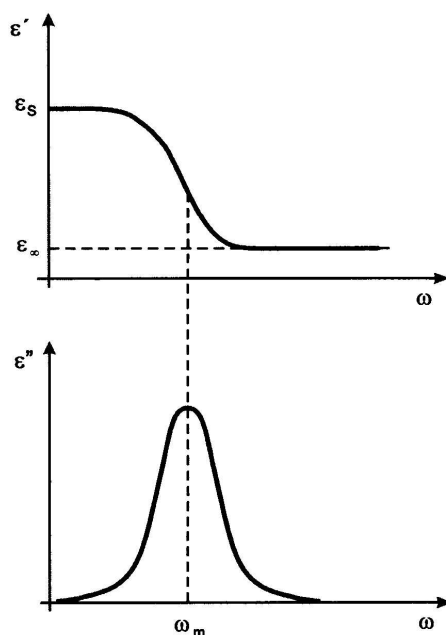
a

$$\varepsilon'' = \omega\tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (16)$$

Pro imaginární složku komplexní permitivity, která respektuje vliv polarizačních i vodivostních ztrát, platí:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_v + \varepsilon''_p = \frac{\gamma_v}{\omega\varepsilon_0} + \omega\tau \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty + \omega^2\tau^2}, \quad (17)$$

kde γ_v je vnitřní konduktivita. Grafy znázorňující rovnice (15) a (16) jsou uvedeny na obr. 2.



Obr. 2 Závislost složek komplexní permitivity na kruhové frekvenci

2.4 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE

Dielektrická relaxační spektroskopie DRS slouží ke studiu molekulární dynamiky polárních nebo polarizovaných materiálů. Principem je působení elektrického pole na elektrický dipól a sledování odezvy elektrického dipólu na toto působení. Realizuje se v časové oblasti nebo ve frekvenční oblasti. V časové oblasti se sleduje jako nabíjecí a vybíjecí proudy kondenzátorů, v nichž funkci dielektrika plní studovaný materiál, po přiložení stejnosměrného vnějšího elektrického pole. Ve frekvenční oblasti se DRS realizuje měřením frekvenční závislosti reálné a imaginární složky impedance studovaného vzorku, resp. po vyloučení rozměrů vzorku, složek komplexní permitivity. V obou případech se musí pro komplexní posouzení sledovat chování materiálů při různých teplotách, resp. vlhkostech a dále při různých intenzitách přiloženého elektrického pole.

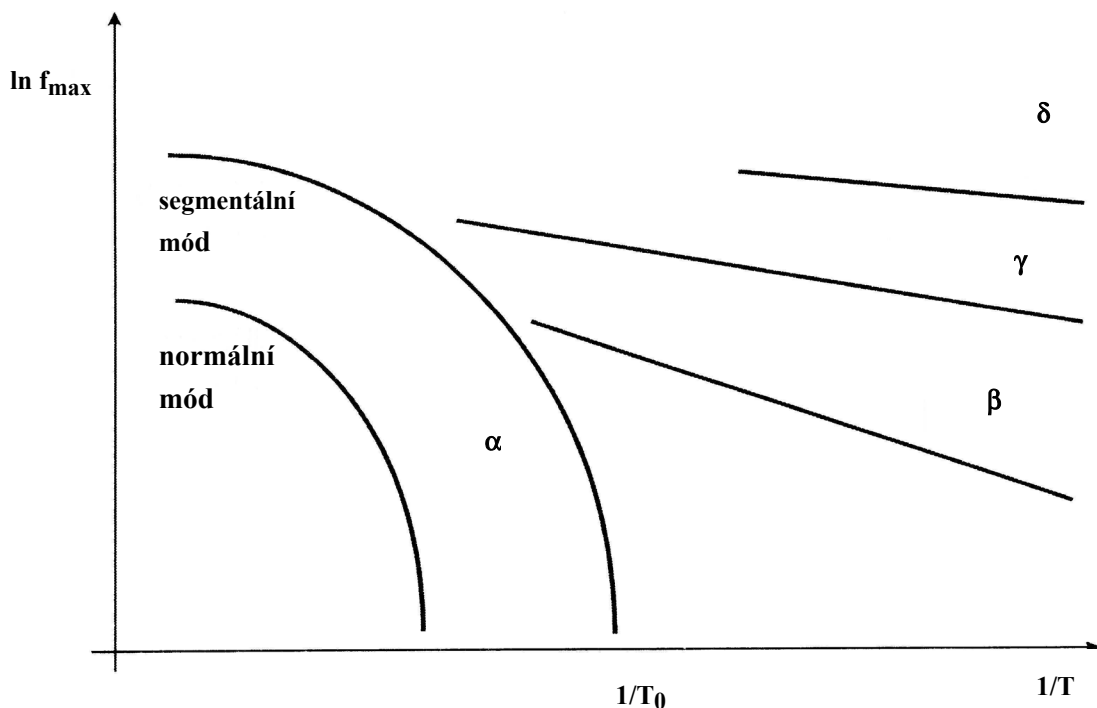
2.5 FUNKCE ROZLOŽENÍ RELAXAČNÍCH DOB

Pro popis dielektrické relaxace bylo odvozeno několik různých, více či méně empirických funkcí. Tvary jednotlivých rozdělení, které se při experimentálním studiu dielektrické relaxace pozorují, jsou až na výjimky v různých systémech podobné. Použité funkce vycházely z experimentálně zjištěných průběhů vybíjecího či nabíjecího proudu v závislosti na čase nebo složek komplexní permitivity v závislosti na frekvenci. Tyto empirické funkce obsahují několik parametrů a v dielektrické relaxační spektroskopii se studuje závislost těchto parametrů na vnějších faktorech.

V dielektrikách se obecně vyskytuje více různých druhů dipólů, resp. iontů, event. elektrony, které mohou vykonávat rozdílné pohyby a proto se v dielektriku objevuje více relaxačních mechanismů. Tyto mechanismy se projevují jako lokální maxima v průběhu $\epsilon''(\omega)$ a jako lokální poklesy v průběhu $\epsilon'(\omega)$.

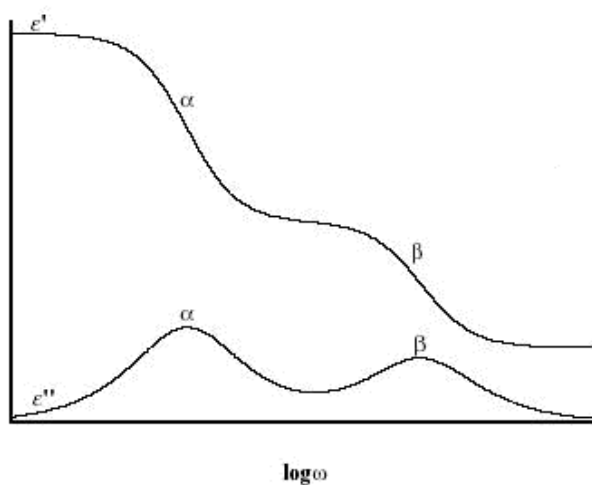
Relaxační mechanismy se označují písmeny α , β , γ atd. Při sledování frekvenční závislosti $\epsilon''(\omega)$ při konstantní teplotě se α -relaxací (primární relaxací) nazývá relaxační mechanismus vyskytující se při nejnižší frekvenci. β -relaxace (sekundární relaxace) je nejbližší další mechanismus při vyšší frekvenci atd. Při sledování teplotní závislosti $\epsilon''(T)$ se naopak α -relaxace objeví při nejvyšší teplotě, nejbližší další relaxace při teplotě nižší je relaxace β atd.

Jednotlivé relaxace α , β , γ atd. objevující se v relaxační mapě lze přiřadit pohybům konkrétních dipólů, které se vyskytují v látce [7].



Obr. 3 Schématické znázornění závislosti polohy relaxačního maxima na teplotě (relaxační mapa) pro hlavní relaxační procesy v látce [1]

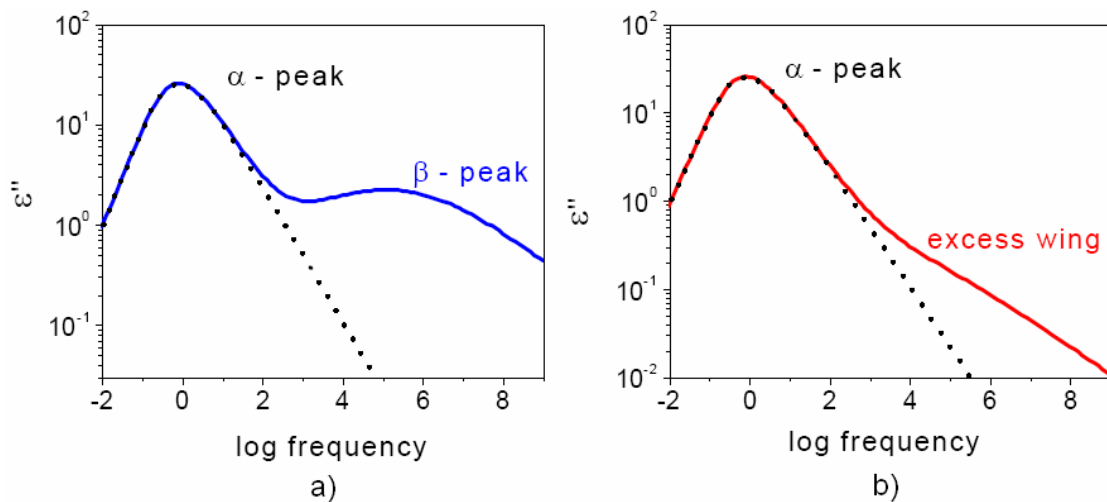
Z hlediska DRS lze libovolnou analyzovanou látku charakterizovat jejím dielektrickým relaxačním spektrem, tj. závislostí ztrátového čísla (imaginární složky komplexní permitivity ϵ'') na frekvenci, nejlépe při různých teplotách. V dielektrickém spektru se obecně vyskytují různá lokální maxima, jejichž původ se přičítá jednotlivým relaxačním procesům. Dielektrická spektra jsou teplotně závislá a poloha i tvar relaxačních maxim se posouvá s teplotou. Příklad dielektrického spektra je uveden na obr. 4.



Obr. 4 Dielektrické spektrum se dvěma relaxačními maximy [3]

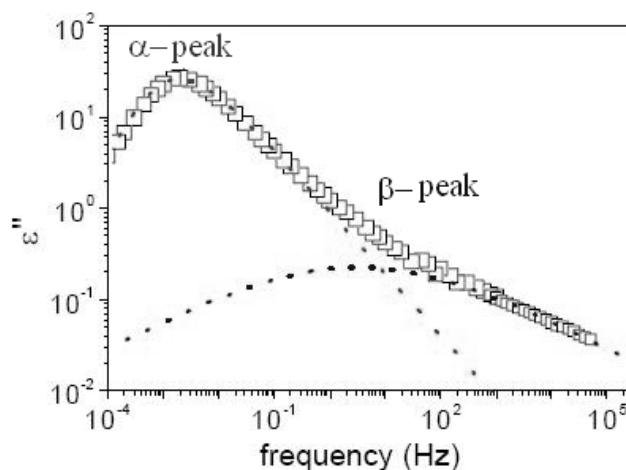
Nízkomolekulární silotvorné látky vykazují v dielektrickém spektru obvykle dva relaxační procesy, označované zpravidla jako procesy α a β . Tyto procesy se pozorují i u těch látek, které obsahují jediný elektrický dipól. V těchto látkách je tedy za obě relaxace, jak α - proces, tak i β - proces, zodpovědný zřejmě jeden a tentýž elektrický dipól, který pouze kmitá v různých módech. U α -relaxace se jedná o koordinovanou reorientaci velkého počtu dipólů, mající kooperativní charakter, zatímco u β - relaxace se jedná o lokální pohyby dipólů, jež probíhají izolovaně a nezávisle na ostatních.

Od počátku 90. let se v DRS věnuje velká pozornost zvýšeným hodnotám ztrátového čísla na pravé straně maxima relaxačního procesu α (pod pojmem zvýšené hodnoty se rozumí hodnoty vyšší, než by v této části spektra α - relaxaci odpovídalo). V literatuře se pro tento jev používá označení „excess wing“. U materiálů vykazujících „excess wing“ se již nepozoruje β - proces. Příklad obou typů dielektrických spekter je uveden na obr. 5.



Obr. 5 Dielektrická spektra obsahující α i β proces (a) a nadbytečnou složku α - procesu – „excess wing“ (b) [8]

V odborných kruzích [3, 8 a 9] byla již několikrát vyslovena hypotéza, že nadbytečné hodnoty α - relaxace jsou pouhým projevem β - procesu, který se nachází v příliš těsné blízkosti α - procesu, a tak není samostatně identifikovatelný. Při dlouhodobé expozici (hodiny, dny i týdny) na nízkých teplotách pod bodem zesklnění se pozoruje postupné zakřivování původně přímkového průběhu závislosti $\log \epsilon'' = F(\log f)$ v pravé části α - relaxace (obr. 6), což lze považovat za projev toho, jak se relaxace β vynořuje zpod maxima příslušného relaxačního α - procesu.



Obr. 6 Dielektrické spektrum obsahující α i β proces [9]

Pro analýzu změn dielektrického spektra je vhodné využít nízkomolekulárních sklotvorných materiálů, poněvadž u polymerů (kde se rovněž může vyskytovat relaxace α i β) je reorientace dipólů výrazně omezoována existencí velkého počtu kovalentních vazeb v dlouhém polymerním řetězci (otáčení jednoho dipólu tak vyžaduje natáčení celého polymerního řetězce). Jako dobrý materiál pro prezentaci nadbytečné složky se používá již zmíněný glycerol.

3 CÍLE DISERTACE

Cílem práce bylo studium relaxačních mechanismů v glycerolu při nízkých teplotách. V průběhu doktorského studia se téma dále konkrétněji specifikovalo a vyústilo do analýzy nadbytečné složky relaxačního procesu α , označované ve vědecké literatuře anglickým termínem "excess wing" – nadbytečná složka.

Tento pojem se objevuje v literatuře poprvé v 90. letech 20. století; podrobněji je poté analyzován v pracích A. Loidla, P. Lunkenheimera [3], K. Ngaie [10] a řady dalších (R. Bergman, J. Mattsson, P.K. Dixon, L. Wu [11], C. León [8], atd.). V současné době je již vědeckou komunitou přijato [3], že nadbytečná složka je vlastně projevem β -relaxace, která je slabá a na frekvenční ose nepříliš vzdálená od relaxace α , proto je tedy proces β skryt a pouze náznakově, jako nadbytečná složka, se vynořuje zpoza α -relaxace. Navzdory tomu, že o fyzikálnímu původu nadbytečné složky již není příliš pochyb, chybí stále kvantitativní popis. Cílem mé práce bylo tedy popsat nadbytečnou složku kvantitativně a využít tohoto popisu jako východiska pro další analýzu nadbytečné složky.

Studium nadbytečné složky α -relaxace, si vyžadovalo měření dielektrických spekter ve velkém rozsahu teplot i frekvencí. V souvislosti se studiem nadbytečné složky se tedy objevila celá řada dílčích úkolů, které bylo potřeba zvládnout ještě před pořízením spekter glycerolu při nízkých teplotách. K těmto úkolům patřilo:

Prvním úkolem bylo, s přihlédnutím k struktuře zvoleného materiálu, vypracování metodiky provádění dielektrických měření na tekutých izolantech, účelově standardizace tohoto postupu.

Dalším úkolem byl co nejpodrobnější popis a rozbor chování daného vzorku v elektrickém a časovém poli. Těžiště práce bylo zjišťování změn dielektrických vlastností materiálu za velmi nízkých teplot.

Třetím úkolem, ale zato časově nejnáročnějším, bylo určení relaxačních procesů u zvoleného materiálu. Tato část zahrnovala i vyčíslení velikosti nadbytečné složky průběhu.

Společným směrem pro splnění cílů v daných oblastech bylo potom dobudování pracoviště pro dielektrickou relaxační spektroskopii. Jednalo se o dobudování stávajícího pracoviště UFYZ FEKT VUT v Brně pro DRS, zejména o rozšíření měření vzorků při nízkých teplotách.

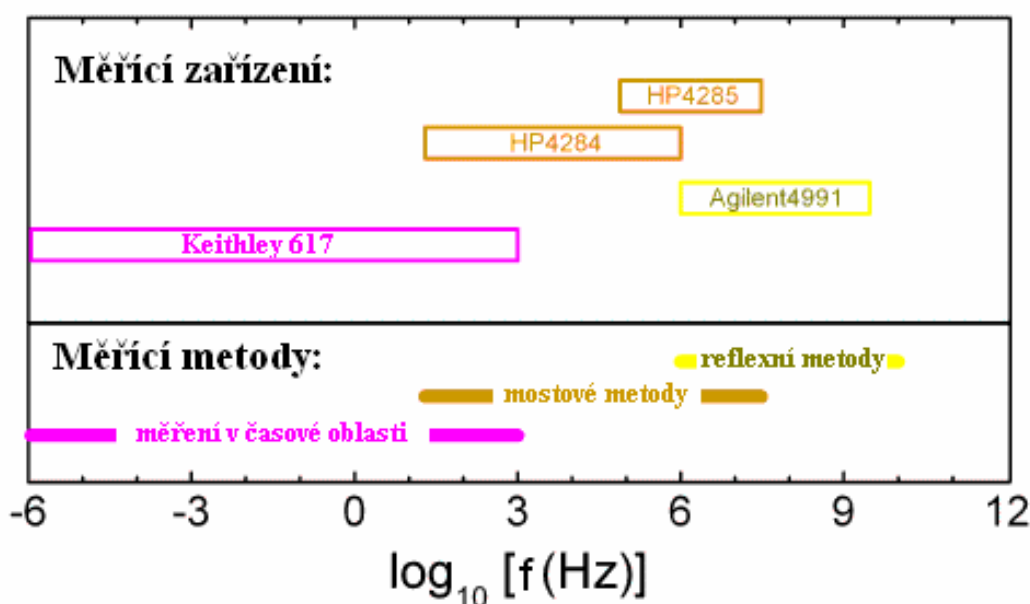
V bodech by se tyto dílčí cíle daly shrnout:

- výběr vhodného materiálu pro výzkum,
- vytvoření metodiky pro dielektrická měření na tekutých izolantech,
- podrobný rozbor a popis vlastností zkoumaného materiálu při velmi nízkých teplotách,
- fyzikální a matematické interpretace naměřených závislostí.

Jedná se o náročné a dlouhodobé experimenty směřující k reálným závislostem elektrických parametrů na různých fyzikálních veličinách, při kterých je kladen důraz nejen na samotné měření, ale také na zajištění dlouhodobé stability podmínek experimentu.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Měření experimentálního vzorku bylo prováděno na pracovišti Ústavu fyziky, Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysokého učení technického v Brně. K popisu reálné a imaginární složky permitivity v širokém frekvenčním pásmu, je zapotřebí kombinace několika různorodých technik. V současné době jsou na výzkumném pracovišti dostupné čtyři měřicí zařízení. Název a princip, na kterém pracují je prezentován na obr. 7. K měření bylo dále používáno několik elektrodových systému stávajících, nově navržených či převzatých z předešlých výzkumů. Dále bylo důležité zajistit možnost plynulé regulace teploty, k čemuž nám sloužilo několik teplotních komor. K ovládní měření se používal osobní počítač s příslušným softwarem, který se postupem času měnil a zdokonaloval.



Obr. 7 Zařízení pro měření DRS na UFYZ

Pro vlastní popis chování materiálu v elektrickém poli byly doposud používány pouze analyzátoři od firmy HP. Jedná se o typ HP 4284A a HP 4285A, které pracují na principu mostového vyvažování. Detailní popis funkcí a návod k obsluze přístrojů je uveden v [12, 13]. Frekvenční rozsah HP 4284A je od 20 Hz do 1 MHz a frekvenční rozsah HP 4285A je 75 kHz – 30 MHz. Tyto přístroje byly nejdříve přes vestavěné firemní rozhraní GPIB spojeny s osobním počítačem, ve kterém byla nainstalována měřicí karta, sloužící k ovládní a měření na připojených zařízeních. Všechna nastavení, správa a ovládní měřicího procesu bylo tudíž plně automatizováno díky práci, která byla věnována přípravě a úpravě ovládacího programu pro požadavky řešené práce. Principiální schéma zapojení pracoviště lze vidět na obr. 8.



Obr. 8 Schematické zapojení pracoviště DRS

4.1 TEPLOTNÍ KOMORY

Vzhledem k okolnostem, že experiment vyžaduje měření při teplotách různých od teploty okolí, bylo a je nutno použít několika zařízení, které umožňují měření v teplotním rozsahu 300 K až 10 K. V počátcích experimentu se jako teplotní komora pro měření používal mrazící box Calex, který nám umožňoval měřit od teploty 300 K do teploty cca 250 K. Tento teplotní interval byl postačující v začátcích experimentu. Posléze jsme začali využívat jako teplotní komoru starší typ kryostatu MLW N180.

Díky kryostatu MLW N 180 bylo možno plynule regulovat teplotu od teploty okolí po teplotu 173 K. Tento kryostat používal jako chladicí médium tekutý dusík. Jelikož tento kryostat byl již velmi zastaralý, nedařilo se udržet delší dobu teplotu potřebnou k měření a neumožňoval také měření při ještě nižší teplotě. Pravdou je, že se mi podařilo dosáhnout teploty až 173 K, ale nebylo možno tak nízkou teplotu dlouho stabilizovat (po dobu několika hodin). Nastavená teplota v obou teplotních komorách byla zjišťována termočláňkovým teploměrem GTH 175 / MO. Tento teploměr byl umístěn v bezprostřední blízkosti tříelektrodového systému HP 16451B s naneseným měřeným vzorkem.

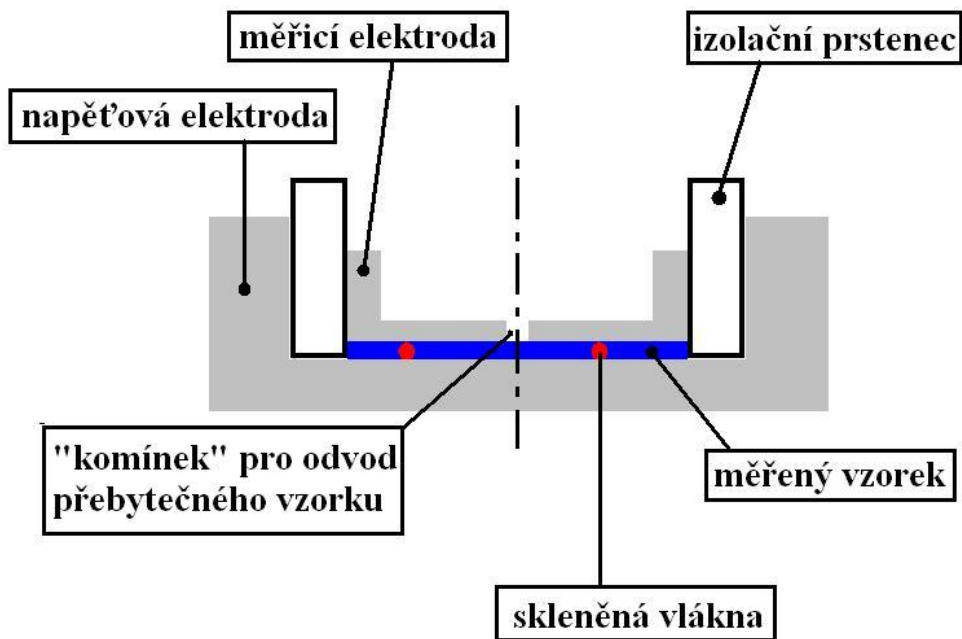
V posledním fázi výzkumu byl zakoupen nový kryostat dodaný firmou Janis, ve kterém je jako chladicí médium používané helium. Tento kryostat je již zcela moderní a umožňuje plynulou regulaci teploty od 500 K do 10 K.

4.2 POSTUP PŘÍPRAVY VZORKU

Glycerol se při teplotě okolí nachází ve viskózním stavu, a proto jedním z důležitých kroků při experimentu byla příprava zkušebních vzorků a jeho aplikace na elektrodové systémy.

V průběhu experimentu bylo nezbytné zajistit co nejrovnoměrnější pokrytí vzorku na elektrodovém systému. Rovnoměrnost pokrytí byla zaručena umístěním skleněných vláken na napěťovou elektrodu systému. Přes tato vlákna se položil izolační prsteneček a v místě křížení vláken se nanoslo dostatečné množství měřeného vzorku. Posléze byla do příslušného prostoru položena měřicí elektroda. Tloušťka

vzorku byla stanovena podle průměru skleněných vláken (100 μm) sloužících jako distanční vložky, oddělující měřicí a napěťovou elektrodu. Prezentace přípravy vzorku je ukázán na obr. 9.



Obr. 9 Schématický popis elektrodového systému s naneseným měřeným vzorkem

5 EXPERIMENT

5.1 SPECIFIKACE MĚŘENÉHO VZORKU

Pro danou analýzu byl zvolen bezvodý glycerol s garantovanou čistotou 99,5 %. Tento materiál dodává na český trh firma Sigma Aldrich se sídlem ve Schnelldorfu (Německo). Glycerol byl zvolen pro danou analýzu po dřívějších světových zkušenostech, neboť právě na tomto materiálu je možno velice dobře sledovat relaxační procesy.

5.2 POSTUP MĚŘENÍ A VYHODNOCOVÁNÍ

V rámci experimentu byl glycerol i s měřicím přípravkem umístěn na studenou hlavici kryostatu firmy Janis. V první části experimentu byl vzorek proměřen v teplotním rozsahu 300 K – 10 K a zpět. Teplotní spád byl nastaven na 4 K za minutu. Jednotlivá měření byla prováděna při stabilizaci nastavované teploty alespoň v délce 10 minut. Frekvenční charakteristiky C_p a $tg\delta$ byly sejmuty pomocí analyzátorů v teplotním kroku 4 K. Po změření zkoumaných veličin, v rámci jedné série měření při všech frekvencích, následovala další změna teploty o 4 K a její stabilizace po dobu 10 minut. Daným způsobem byl proměřen již celý zmiňovaný teplotní interval.

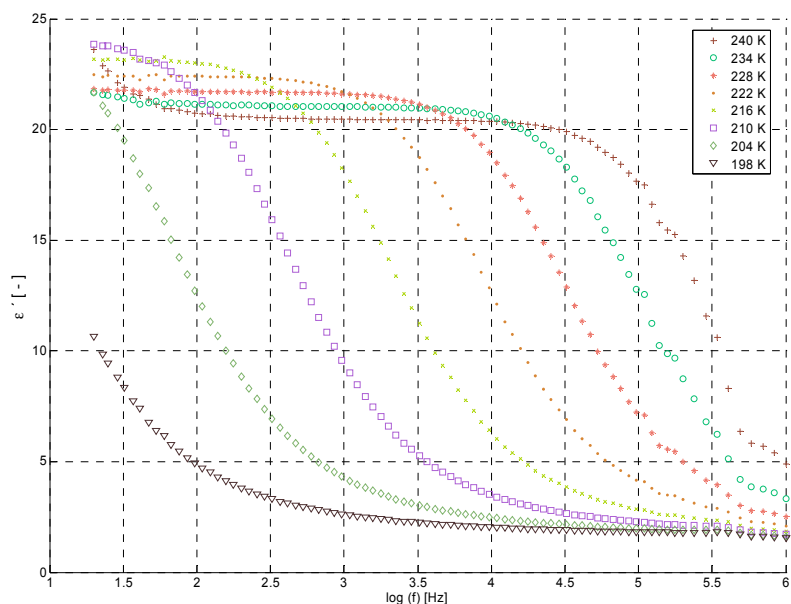
V druhé části experimentu byl měřicí systém s naneseným měřeným vzorkem umístěn v kryokomoře a následně byla změněna teplota na předem definovanou hodnotu. Při dané teplotě se nechal vzorek exponovat po zvolený časový interval (např. 30 minut) a v určitých časových intervalech (po 2 až 10 minutách) byly sejmuty frekvenční závislosti měřených veličin. Po skončení měření byla teplota nastavena zpět na teplotu okolí. Elektrodový systém byl vyčištěn a posléze byl nanesen nový vzorek a měření se opakovalo, pro nově nastaveno teplotu měření. Touto částí experimentu jsem se snažil zjistit, zda stabilizace 10 minut z první části experimentu je dostačující.

Po změření velkého množství dat, bylo zapotřebí změřená data převést (přepočítat) do vhodnějšího formátu dat k prezentaci a interpretaci výsledků. K danému vyhodnocování byl zvolen přepočet změřených veličin do formátu ε' a ε'' . Nejdříve však bylo nutné stanovit efektivní plochu elektrod (SEF) a posléze geometrickou kapacitu elektrodového systému C_0 , kde C_0 bylo stanoveno na hodnotu 0,21731 pF.

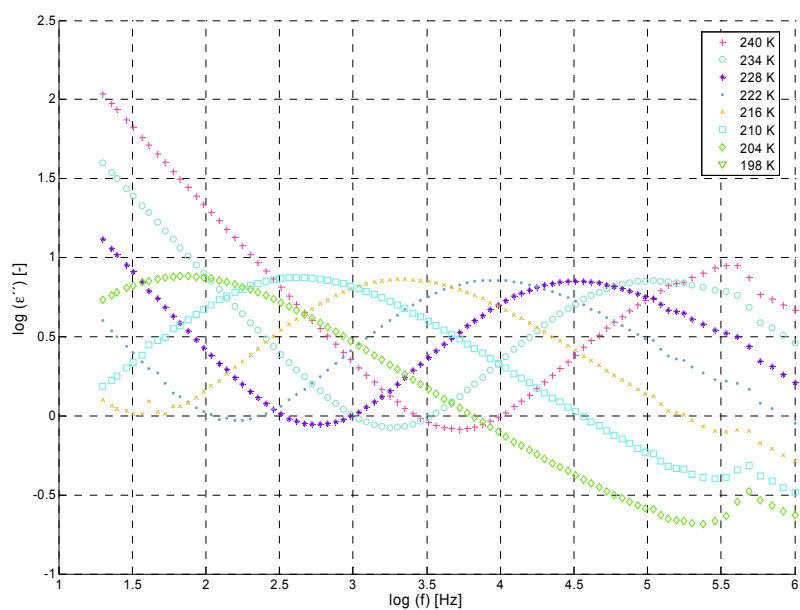
K získání parametrů Havriliakova - Negamiho rozdělení bylo provedeno fitování vypočtených závislostí $\varepsilon''=F(f)$. Fitováním se označuje hledání parametrů H - N rozdělení pomocí určitých numerických metod (např. metody nejmenších čtverců). Hledanými parametry jsou τ_0 , α , β a $\Delta\varepsilon$, které matematicky popisují polohu relaxačního maxima i výšku. Vlastní fitování lze provádět ručně, tj. vlastním zadáváním předpokládaných parametrů tak, aby hledaná křivka protínala všechny vynesené body, nebo automaticky. V daném případě bylo fitování provedeno za pomoci programu „Dielectric 2006“ na osobním počítači PC.

5.3 VÝSLEDKY EXPERIMENTU

Ukázka výsledků první části experimentu se vzorkem glycerolu jsou graficky prezentovány na obr. 10 a 11, kde jako parametr měření byla zvolena teplota. Výsledky z obr. 10 a 11 byly spočítány na základě měření na analyzátoru HP 4284A. Charakteristiky měřeného vzorku byly sejmuty po ustálení na dané teplotě, která byla zvolena 10 minut.



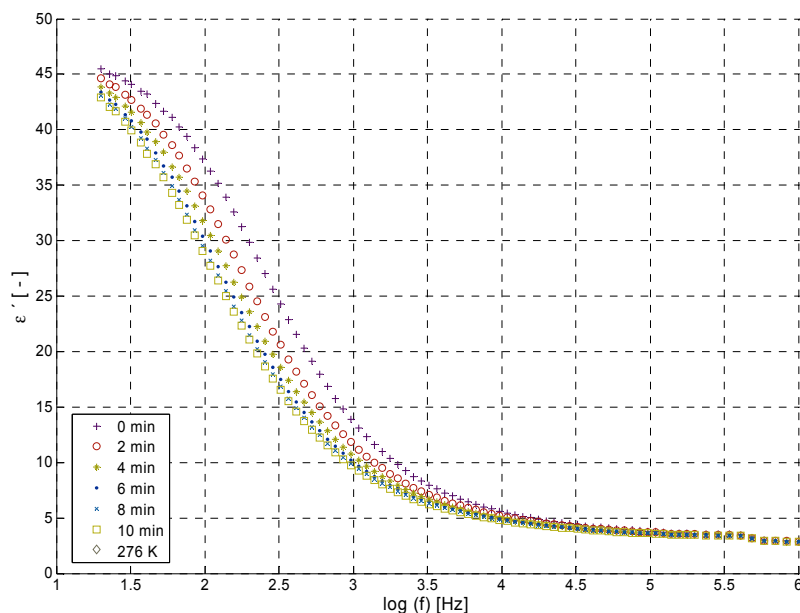
Obr. 10 Frekvenční závislost ϵ' glycerolu po ustálení jmenovité teploty; měřeno na analyzátoru HP 4284A



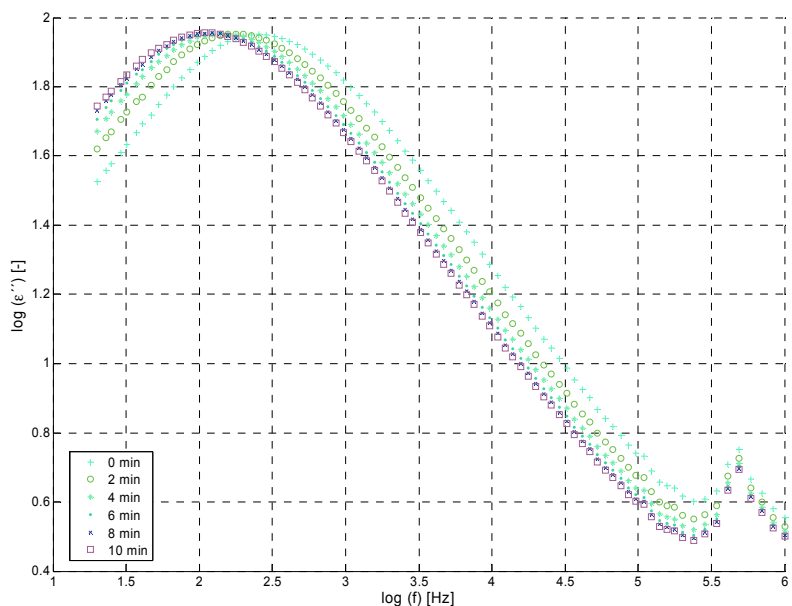
Obr. 11 Závislost $\epsilon''=F(f)$ glycerolu po ustálení teploty; měřeno na analyzátoru HP 4284A

Výsledky druhé části experimentu, kde parametrem měření je doba expozice na příslušné teplotě, je vyobrazena na obr. 12 a 13. Důvodem tohoto kroku bylo nejprve objasnění, zda 10 minut expozice vzorku na příslušné teplotě je dostačující.

Obrázky 12 a 13 prezentují výsledky měření při teplotě 205 K, které vyjadřují vliv doby expozice na výsledky měření. Tyto charakteristiky byly snímány po době 2 minut, až do ustálení měřených hodnot.



Obr. 12 Závislost $\epsilon' = F(f)$ glycerolu při teplotě 205 K, kde parametrem měření je doba expozice

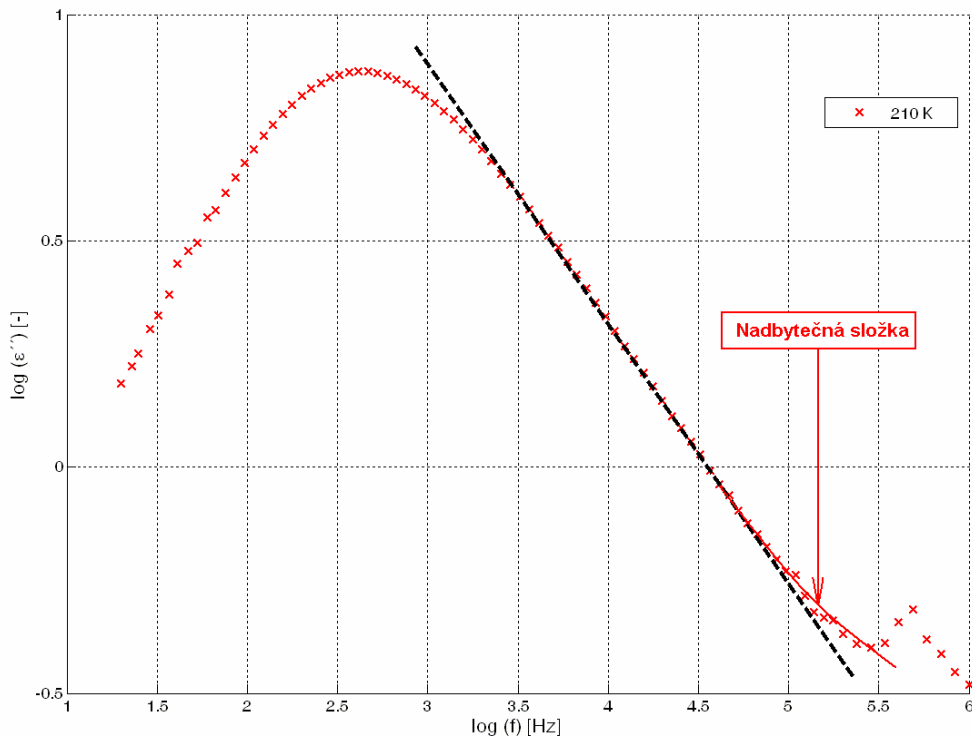


Obr. 13 Frekvenční závislost ϵ'' glycerolu při teplotě 205 K, kde parametrem měření je doba expozice

5.4 VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ EXPERIMENTU

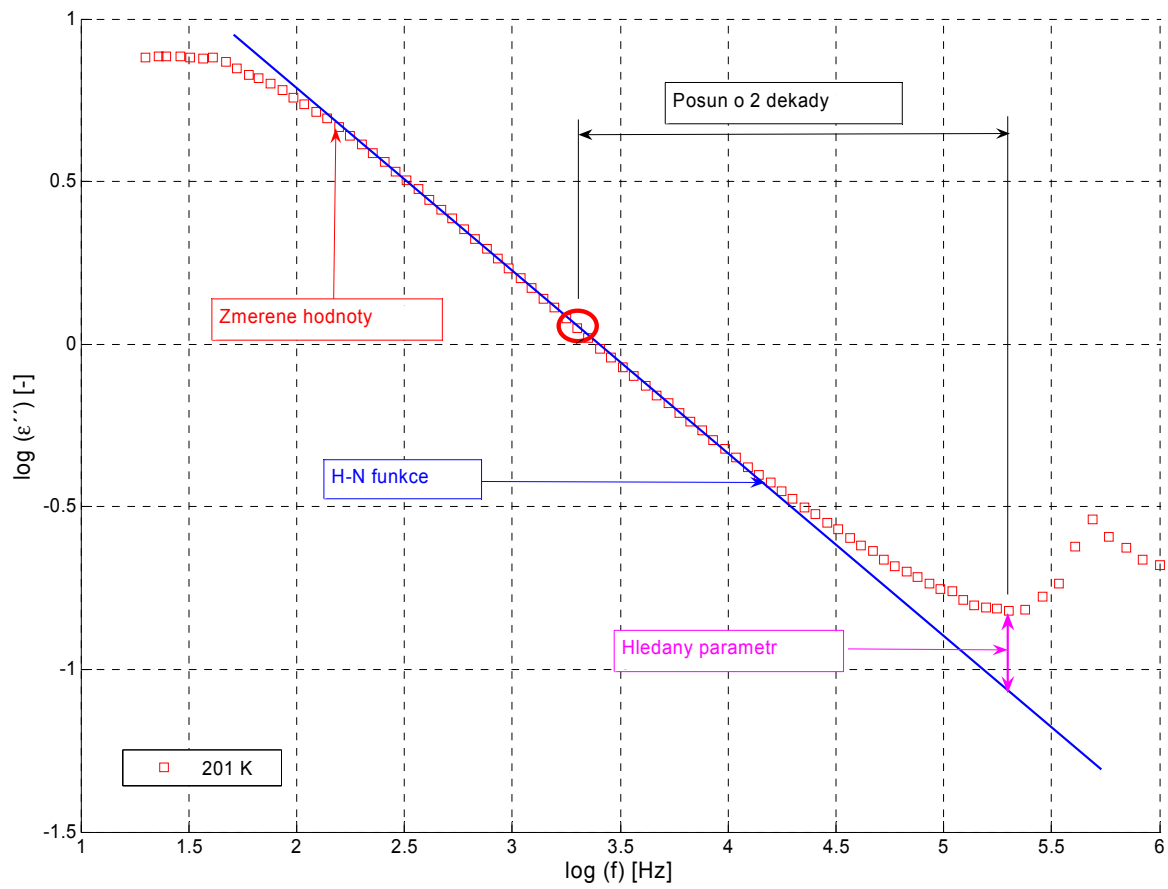
Výsledky měření získané pomocí metody dielektrické relaxační spektroskopie prokázaly existenci relaxačních procesů u vzorku glycerolu. Experimentem byly stanoveny závislosti obou složek komplexní permitivity pro několik teplot v rozsahu od 300 K do 10 K. Posun lokálních maxim je dobře patrný z obr. 10 a 11. Z těchto obrázků je zřejmé, že se snižující se teplotou se lokální maximum ϵ'' posouvá k nižším frekvencím. Z obrázků 12 a 13 je patrné, že s délkou expozice se lokální maxima ϵ'' posouvají k nižším frekvencím. Dále z těchto grafických závislostí vyplývá, že na ustálení měřených hodnot postačuje expozice vzorku na měřené teplotě 10 minut.

Další analýza byla soustředěna na nadbytečnou složku relaxačního procesu. Nadbytečná složka („excess wing“) je dobře patrná v obr. 14 na pravé straně relaxačního maxima. Přímka představuje tečnu k průběhu $\log(\epsilon'') = F(\log f)$ pro teplotu 210 K. Tečna má v tomto konkrétním případě směrnici cca 0,611 (součin $\alpha\beta = 0,830 * 0,717 = 0,611$), a představuje tak geometrické prodloužení průběhu Havriliakovy – Negamiho funkce; pro připomenutí: v H - N funkci je pro $f \gg f_{max}$: $\Delta \log(\epsilon'') / \Delta \log(f) = -\alpha\beta$. Průběh závislosti $\log(\epsilon'') = F(f)$ leží nad touto přímkou, neboli změřené hodnoty ϵ'' jsou v této oblasti vyšší, než jak by odpovídalo H - N funkci. Právě rozdíl mezi experimentálně stanovenými hodnotami ϵ'' a hodnotami H - N funkce se označuje jako nadbytečná složka („excess wing“).



Obr. 14 Frekvenční závislost ϵ'' s rozdílem teoretických hodnot dle H - N funkce a změřenými hodnotami s nadbytečnou složkou („excess wing“)

Pro účely vyhodnocování nadbytečné složky je zapotřebí zavést pro její popis vhodný parametr. Takovýto parametr nebyl dosud – alespoň podle dostupné literatury – definován. Proto je zde, pro účely této práce, navrženo použít jako číselný parametr charakterizující velikost nadbytečné složky velikost rozdílu mezi hodnotami H - N funkce, a to v inflexním bodě experimentálně stanovené závislosti $\epsilon'' = F(\log f)$, a experimentálně stanovenou hodnotou ϵ'' v bodě ležícím o dvě dekády výše za inflexním bodem. Detailní prezentace zjišťování velikosti nadbytečné složky je znázorněna na obr. 15. Z fitování změřených průběhů vyplynuly parametry H - N náhradní funkce tak, které jsou uvedeny v tab. 1.



Obr. 15 Ukázka hledání hodnoty $\Delta \log(\epsilon'')$ nadbytečné složky zjištěného průběhu $\epsilon'' = F(f)$

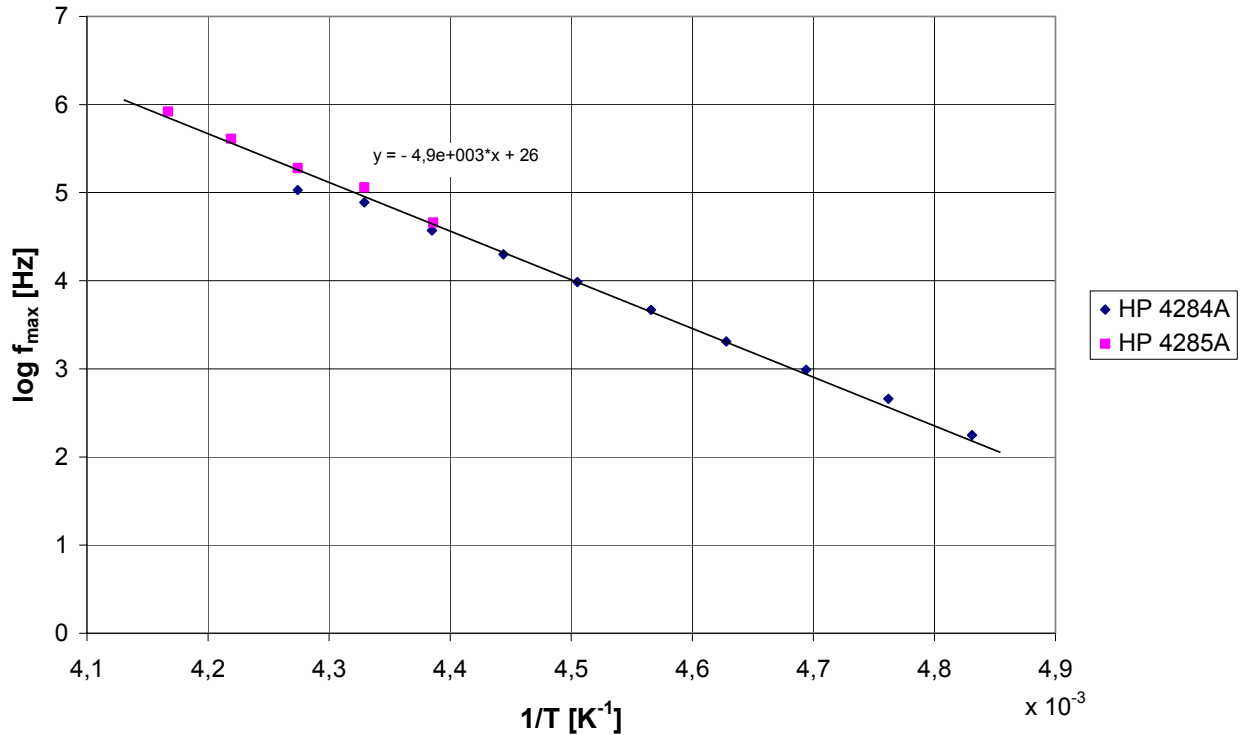
Tab. 1 Parametry H - N funkce získané fitováním vzorku glycerolu

T [K]	201	204	207	210	213	216
α [-]	0,829	0,808	0,832	0,830	0,834	0,841
β [-]	0,740	0,759	0,717	0,737	0,737	0,732
τ [-]	5,500E-03	2,981E-03	1,248E-03	5,066E-04	2,203E-04	1,013E-04
$\Delta\varepsilon$ [-]	22,841	22,805	22,794	22,424	21,990	21,642
$\alpha*\beta$	0,613	0,613	0,597	0,611	0,615	0,616

T [K]	219	222	225	228	231	234
α [-]	0,849	0,860	0,862	0,839	0,836	0,840
β [-]	0,723	0,712	0,697	0,733	0,740	0,728
τ [-]	4,895E-05	2,560E-05	2,115E-05	1,336E-05	6,969E-06	7,167E-06
$\Delta\varepsilon$ [-]	21,273	21,097	21,045	21,008	20,987	20,979
$\alpha*\beta$	0,614	0,612	0,601	0,615	0,619	0,612

Z tab. 1 je patrné, že hodnoty parametrů α a $\alpha\beta$ jsou v intervalu 180 K až 230 K prakticky nezávislé na teplotě. Vzhledem k fyzikálnímu významu obou parametrů lze tento výsledek interpretovat tak, že kooperativita, tj. míra vzájemné vazby mezi jednotlivými dipóly při jejich otáčení, zůstává konstantní a že i prostorová omezení, kterým je natáčení dipólů podrobena, se výrazně nemění. Rovněž i intenzita relaxace zůstává stále konstantní, což naznačuje, že mechanismus relaxace jako celek zůstává beze změn. Za těchto okolností tak podrobnější analýza nadbytečné složky nabývá na významu.

Na obr. 16 je prezentována relaxační mapa sestavená z obou měřících zařízení - pro srovnání obou zařízení byly tyto mapy soustředěny do jednoho grafu. Experimentálně zjištěné hodnoty byly proloženy lineární funkcí. K této lineární závislosti byla stanovena příslušná matematická funkce. Vzhledem k okolnostem, že závislosti $\log f_{max} = F(1/T)$ mají lineární charakter, byla k jejímu zhodnocení použita Arrheniova rovnice. Za použití Arrheniovy rovnice byla taktéž zjištěna aktivační energie relaxačního procesu. Pro vzorek glycerolu byla tato aktivační energie stanovena na: $W_0 = 90$ MJ/kmol.

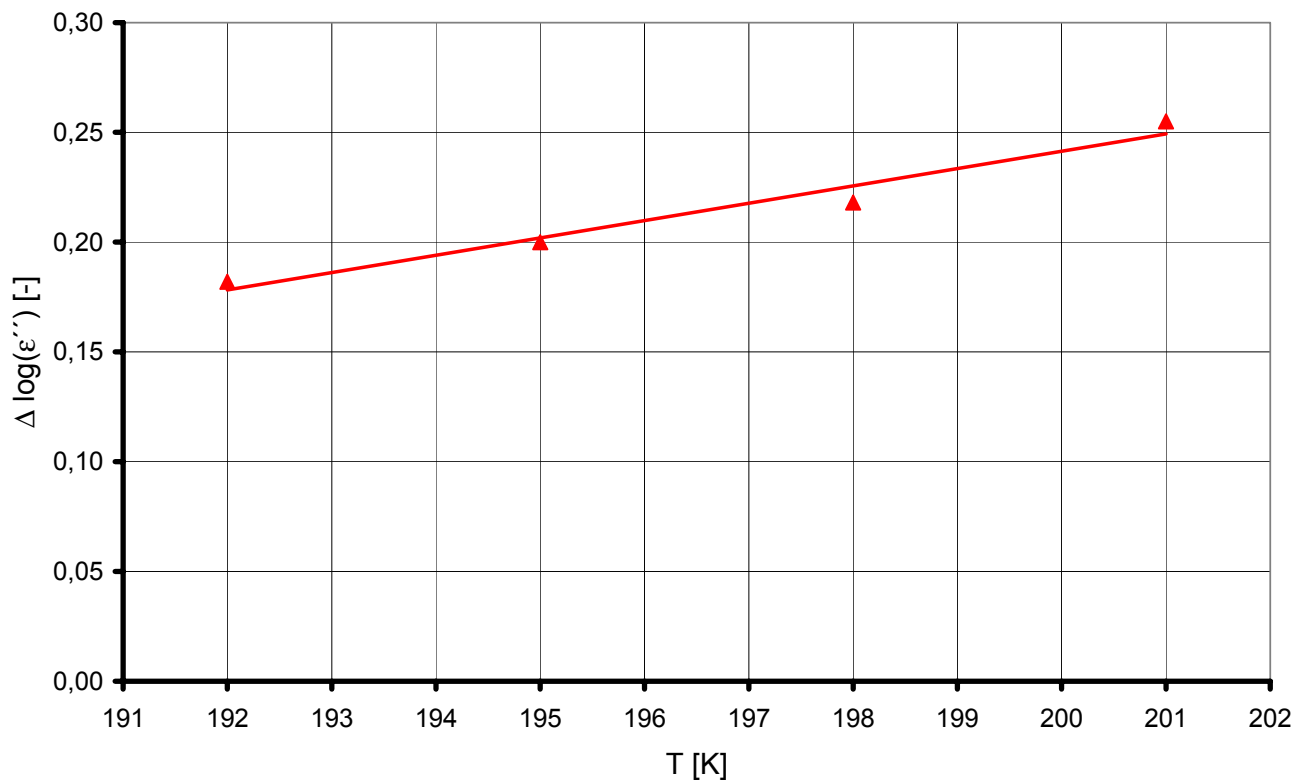


Obr. 16 Závislost $\log f_{\max} = F(1/T)$ pro vzorek glycerolu změřeném za pomoci obou analyzátorů

V tab. 2 je uvedena závislost velikosti nadbytečné složky $\Delta \log(\epsilon'')$ v průběhu závislosti na teplotě, konkrétně změřené $\log(\epsilon'') = F(\log f)$. Obrázek 17 graficky prezentuje $\Delta \log(\epsilon'') = F(f)$. Z daného grafu je zřejmé, že definovaná nadbytečná složka je teplotně závislá a to přibližně lineárně s teplotním koeficientem o hodnotě $\Delta(\log \epsilon'')/\Delta T = 0,08 K^{-1}$.

Tab. 2 Parametry $\Delta \log(\epsilon'')$ nadbytečné složky průběhu ϵ'' v závislosti na teplotě

T [K]	192	195	198	201
$\Delta \log(\epsilon'')$ [-]	0,182	0,200	0,218	0,255



Obr. 17 Teplotní závislost velikosti nadbytečné složky $\Delta \log(\epsilon'')$

6 ZÁVĚR

Glycerol je v současně době intenzivně zkoumaným materiálem, o jehož dielektrickém spektru je dnes poměrně dost poznatků. Je především známo, že glycerol vykazuje v širokém intervalu teplot (185 – 234 K) ve frekvenčním okně 10^{-4} až 10^6 Hz relaxační maximum (relaxační maximum α), jehož šířka je přibližně 4 řády na frekvenční ose. Rovněž je známo, že při frekvencích o několik řádů vyšších, než je frekvence relaxačního maxima při dané teplotě, klesá ztrátové číslo pomaleji, než by se dalo podle modelů očekávat. Pro tento jev bylo vysvětlení přijato teprve na počátku tohoto století (jedná se o slabou relaxaci β související s lokálními reorientacemi dipólů), ale v literatuře zatím chybí podrobnější vysvětlení i kvantifikace.

Cílem této práce bylo prozkoumat dielektrická relaxační spektra glycerolu. Těžiště práce spočívalo v měření a v analýze frekvenčního i teplotního chování tzv. nadbytečné složky relaxačního maxima (v angličtině „excess wing“). Pod pojmem nadbytečná složka se přitom rozumí zvýšené hodnoty ztrátového čísla ϵ'' při frekvencích vyšších, než je frekvence relaxačního maxima; jinými slovy je to mírnější než očekávaný pokles ztrátového čísla ϵ'' s rostoucí frekvencí. Hlavní cíle práce je možné shrnout do několika bodů:

- analýza nadbytečné složky relaxačního procesu α , označovaného ve vědecké literatuře anglickým termínem "excess wing",
- výběr vhodného materiálu pro výzkum,
- vytvoření metodiky pro dielektrická měření na tekutých dielektrikách,
- podrobný rozbor a popis vlastností zkoumaného materiálu při velmi nízkých teplotách,
- fyzikální a matematické interpretace naměřených závislostí.

Vlastním přínosem a nejdůležitějšími novými vědeckými výsledky, které z řešení této práce vyplývají, jsou:

- **navržení nové veličiny ($\Delta \log \epsilon''$)** pro kvantitativní popis nadbytečné složky relaxace (její velikost), včetně definice a způsobu jejího stanovení z experimentu,
- experimentální ověření, že takto definovaná **nadbytečná složka je teplotně závislá**, a to přibližně lineárně s teplotním koeficientem o hodnotě $\Delta(\log \epsilon'')/\Delta T = 0,08 \text{ K}^{-1}$,
- **stanovení konkrétní hodnoty parametrů α a β Havriliakovy – Negamiho náhradní funkce** a zjištění, že **jsou téměř nezávislé na teplotě**. Z jejich nezávislosti na teplotě poté vyplývá závěr, že se charakter relaxace v glycerolu a ani její fyzikální mechanismus nemění (mění se pouze její poloha), a
- **vytvoření nového elektrodového systému a metodiky** pro měření tekutých dielektrik při velmi nízkých teplotách.

Studium nadbytečné složky α - relaxace vyžadovalo měření dielektrických spekter ve velkém rozsahu teplot i frekvencí. Pro pořízení experimentálních výsledků bylo nutno vykonat velké množství přípravných a doprovodných prací, které sahaly od vývoje softwarového vybavení až po instalaci a zprovoznění celého kryogenního a měřicího systému. Proto nezbytným nástrojem pro splnění cílů v měření bylo dobudování pracoviště pro dielektrickou relaxační spektroskopii na Ústavu fyziky FEKT VUT v Brně. Zejména šlo o rozšíření měření vzorků při nízkých teplotách, na kterém jsem se podílel. Tato část byla splněna pořízením heliového kryostatu a uvedením systému do provozu. V kryostatu byl měřený vzorek za pomoci analyzátorů proměřován v teplotním rozsahu 300 K až 10 K a ve frekvenčním rozsahu 20 Hz až 10 MHz.

Samostatným dílčím úkolem byl vývoj kondenzátorového systému pro měření kapalných dielektrik při nízkých teplotách. Tento úkol byl úspěšně realizován a je prakticky ověřeno, že výsledky z daného systému jsou verifikovatelné a opakovatelné.

Pro účely vyhodnocování nadbytečné složky jsem zvolil vhodný číselný parametr charakterizující její velikost. V práci je naznačen konkrétní postup vyčíslení její hodnoty. Pro měřený vzorek glycerolu jsem stanovil velikost této nadbytečné složky. Ze zjištěné závislosti vyplývá, že se zvyšující se teplotou velikost nadbytečné složky ztrátového čísla roste.

Výsledky měření, získané pomocí metody dielektrické relaxační spektroskopie, potvrdily existenci relaxačního procesu u vzorku glycerolu. Zjistil jsem, že hodnoty parametrů α a $\alpha\beta$ jsou v intervalu 180 K až 230 K (interval výskytu relaxačního maxima) prakticky nezávislé na teplotě. Vzhledem k fyzikálnímu významu obou parametrů lze tento výsledek interpretovat tak, že míra kooperativity (α) zůstává konstantní a i prostorová omezení ($\alpha\beta$), kterým je natáčení dipólů podrobena, se výrazně nemění. Rovněž intenzita relaxace ($\Delta\epsilon$) zůstává stále konstantní, což naznačuje, že mechanismus relaxace jako celek není, s výjimkou polohy na frekvenční ose, příliš závislý na teplotě.

Relaxační mapa ve sledované frekvenční oblasti má lineární průběh. Z tohoto důvodu postačilo k výpočtu aktivační energie použít Arrheniovy rovnice. Pro měřený vzorek glycerolu byla tato aktivační energie stanovena na 90 MJ/kmol. Tento údaj byl již v literatuře publikován (není tedy nový) a potvrzuje věrohodnost experimentálních výsledků.

Všechny cíle, které byly v této práci vytýčeny, byly splněny. Tyto výsledky jsou nové a pokud je mi známo, nebyly zatím v odborné literatuře publikovány. Všechny přínosy, zejména kvantitativní popis velikosti nadbytečné složky, bude možné využívat při výzkumech v dielektrické oblasti nejenom na našem pracovišti.

7 LITERATURA

- [1] LIEDERMANN, K., jun.: *Dielektrická relaxační spektroskopie polymerních látek*. [Habilitation work]. VUT Brno 1996.
- [2] ĎURMAN, V., OLACH, O., MILOVSKÁ, S.: *Metódy vyhodnocovania frekvenčných závislostí komplexnej permitivity dielektrík*. Elektroizolačná kabelová technika 1997, č.3, s. 76 – 79.
- [3] LUNKENHEIMER, P., LOIDL, A.: *Dielectric spectroscopy of glass - forming materials: α -relaxation and excess wing*. Chemical Physics. 2002, 284. 205-219.
- [4] LUNKENHEIMER, P., BRAND, R., SCHNEIDER, U., LOIDL, A.: *Excess wing and high frequency dynamics in plastic crystals*. Philosophical magazine B, VOL. 79, 1999.
- [5] LUNKENHEIMER, P., WEHN, R., RIEGGER, Th., LOIDL, A.: *Excess wing in the dielectric loss of glass formers: further evidence for a β -relaxation*. Journal of Non-Crystalline Solids 307–310 (2002) 336–344.
- [6] KOCMAN, V.: *Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů – Izolanty A*. Skripta FE VUT Brno. SNTL Praha 1971.
- [7] HAVRILIAK, S., jun. – HAVRILIAK, S.J.: *Dielectric and mechanical relaxation in materials. Analysis, interpretation and application to polymers*. Hanser/Gardner Publications Munich 1997. 484 pages. ISBN 3-446-17159-2
- [8] LEON, C., NGAI, K. L.: *The excess wing in the relaxation of a glass formers: a Coupling Model perspective*, GMFC Univ. Complutence, Madrid Spain, 2001.
- [9] ALEGRÍA A., GOITIANDIA L., TELLERIA I. and COLMENERO J.: *Dielectric relaxation and physical aging in polar glassy polymers*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1991, vol. 131-133, p. 457-461.
- [10] NGAI, K.L., CRAMER, C., SAATKAMP, T., FUNKE, K.: *Proceedings of the Workshop on Non-Equilibrium Phenomena in Supercooled Fluids, Glasses, and Amorphous Materials*, Pisa, Italy, 1995, World Scientific, Singapore, 1996, p. 3.
- [11] DIXON, P.K., WU, L., NAGEL, S.R., WILLIAMS, B.D., CARINI, J.P.: Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 1108.
- [12] HP 4284A Precision LCR meter – Operation manual. Hewlett – Packard LTD Yokogawa 1989.
- [13] HP 4285A Precision LCR meter – Operation manual. Hewlett – Packard LTD Yokogawa 1989.

CURRICULUM VITAE

Jméno: Rostislav Stráník

Narozen: 29. 3. 1980 in Velké Meziříčí

Kontakt: xstran03@stud.feec.vutbr.cz

Studium

- 1995 – 99 Střední průmyslová škola elektrotechnická, Kounicova 16, Brno
- 1999 – 04 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií**; obor Elektrotechnická výroba a management
Státní zkouška složena v červnu 2004
Téma diplomové práce: Dielektrická spektra kapalného polybutadiénu Krasol
- 2005 – 07 **Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií**; postgraduální prezenční studium oboru Mikroelektronika a technologie. Státní zkouška složena v červnu 2006

Zaměstnání

-

Jazyky

Angličtina

ABSTRACT

This doctoral thesis deals with the analysis of dielectric spectra of glycerol with dielectric relaxation spectroscopy (DRS). Dielectric spectra of glycerol have been measured in the frequency range 20 Hz to 10 MHz and in the temperature range 10 K to 300 K.

The observed dielectric spectra featured a typical relaxation maximum, which could be in the first approximation described by the Arrhenius equation. The activation energy of the relaxation process observed was 90 MJ/kmol. The relaxation strength as well as the shape of the relaxation peak remained in the temperature interval 180 K - 230 K (visibility of peak) almost the same, thus indicating that no change of the relaxation mechanism comes about.

Much attention was in the thesis paid to the analysis of the excess component of the relaxation α - proces, in the literature commonly denoted as "excess wing". The thesis puts forward a procedure for the quantification of the magnitude of the excess wing. The excess wing magnitude thus determined turns out to increase monotonously with increasing temperature. The excess wing is here interpreted as a manifestation of a weakly-pronounced α - relaxation.