



(3-2) طيف الامتصاص الضوئي Optical Absorption Spectroscopy

التغير ΔE هو طاقة الجزيء عند امتصاص اشعاع كهرومغناطيسي يعطى بـ [62]

$$\Delta E = \Delta E_{elec} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} + \Delta E_{trans} \quad (2.7)$$

حيث ان ΔE_{elec} هي الفاصل بين مستويات الطاقة الالكترونية المسموحة، و ΔE_{vib} هي الفاصل بين مستويات الطاقة الاهتزازية المسموحة، (تكون قيم ΔE_{vib} بصفة عامة حوالي 10 مرات اقل من قيم ΔE_{elec})، و ΔE_{rot} الفاصل بين مستويات الطاقة الدورانية المسموحة (تكون قيم ΔE_{rot} بصفة عامة اقل بـ 10 مرات او 100 مرة من قيم ΔE_{vib}) و ΔE_{trans} الفاصل بين مستويات الطاقة الانتقالية المسموحة (قيم ΔE_{trans} صغيرة جدا وغير مهمة في طيف الامتصاص).

يرتبط طيف الامتصاص لجزيء مع التغيرات في مستوياتها الدورانية بدون تغيرات لحظية في المستويات الاهتزازية والالكترونية. الفاصل في مستويات الطاقة الدورانية من رتبة جزء من المائة لـ 1 eV، وهذه النتائج في الامتصاص في الطيف تحت الأحمر البعيد ($\lambda > 200 \text{ nm}$) [63].

الطيف الاهتزازي والطيف الاهتزازي - الدوراني للجزيء يكون مصحوبا بتغيرات تحدث في المستويات الاهتزازية اذا كان الجزيء بدون تغيرات لحظية في المستويات الالكترونية ولكن بصفة عامة يكون مصحوبا بتغيرات في المستويات الدورانية. الفاصل في مستويات الطاقة الاهتزازية هي من رتبة جزء من عشرة لـ 1 eV ويحدث الطيف الاهتزازي في مناطق القريبة من الطيف تحت الأحمر والمتوسطة.

يظهر الطيف الالكتروني من الانتقالات بين المستويات الالكترونية. مثل هذه الانتقالات تكون مصحوبة بتغيرات لحظية في المستوى الاهتزازي والدوراني. الطيف الالكتروني الجزيئي عادة ما يحدث في المنطقة فوق البنفسجية والمرئية من الطيف الكهرومغناطيسي.



تمتص عدد قليل من البوليمرات اشعاع في الطيف المرئي، وهذا في المدى من 380 إلى 760nm. لهذا فان معظم البوليمرات عديمة اللون. امتصاص الضوء بواسطة الجزيئات الماكروية يحدث فقط اذا الفرق بين مستويين طاقة يكون مساوي تماما للطاقة المكممة:

$$\Delta E = h\nu = E_2 - E_1 \quad (2.8)$$

حيث ان h هو ثابت بلانك و ν هو تردد الفوتون، و E_1 و E_2 هما طاقات الجزيء الماكروي الأحادي في المستويات النهائية والابتدائية على التوالي.

(1-3-2) قانون بير لامبيرت Beer lambert law

في الممارسة العملية الطيفية يعتمد التحليل النوعي على تطبيق قانون بير لامبيرت، المعطى بـ [64]:

$$A = -\log \left(\frac{I(\nu)}{I_0} \right) = \log \left(\frac{1}{T} \right) = \varepsilon(\nu)cx \quad (2.9)$$

حيث I_0 هي شدة الاشعاع الساقط، و $I(\nu)$ الشدة النافذة، و T هي النفاذية، و $\varepsilon(\nu)$ هو الامتصاص المولي (معامل الامتصاص المولي)، c تركيز العينة و x سمك خلية الامتصاص. يعرف الحد $\log(I/I_0)$ بالامتصاصية (A) للعينة وتعرف بالكثافة الضوئية (D) او معامل الاخمد (E). الامتصاصية (الاخمد) هي خاصية تجميعية لخليط من اثنين او اكثر من المركبات:

$$A = X(\varepsilon_1c_1 + \varepsilon_2c_2 + \dots + \varepsilon_nc_n) \quad (2.9)$$

(4-2) الانتقالات الضوئية في المواد الصلبة الامورفس

(2-4) Optical Transitions in Amorphous Solids

دراسة الانتقالات الضوئية للمواد شيء مهم لعدد من الأسباب. الال، استخدام هذه المواد في التطبيقات الضوئية يتطلب معرفة دقيقة عن ثوابتها الضوئية على مدى واسع من الطول الموجي، ثانيا تحليل حواف الامتصاص يوفر معلومات قيمة عن تركيب الحزم الالكترونية لهذه المواد.



طبقا لـ Tauc [65] فإنه من الممكن ان نعزل ثلاثة مناطق مختلفة في طيف حافة الامتصاص في المواد الصلبة الامورفس (الغير متبلورة)، كما هو موضح في الشكل (2-6): ذيل الامتصاص الضعيف (A) والذي ينشأ من العيوب والشوائب، ومنطقة الحافة الاسية (B) والتي ترتبط بقوة في عشوائية تركيب النظام، ومنطقة الامتصاص العالية (C) والتي تحدد فجوة الطاقة الضوئية.

في الجزء (A) اسفل من الجزء الاسي (حيث $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$)، فان الامتصاص ضعيف جدا وشدته وشكله يعتمد على التحضير والنقاء والتاريخ الحراري للمادة حتى اذا كانت المادة في شكلها الكتلي وليست كأفلام رقيقة. من الصعب دراسة ذيل الامتصاص الضعيف في الأفلام الرقيقة بسبب مستويات الامتصاص المنخفضة.

في المنطقة الاسية من حافة الامتصاص (الجزء B: حيث $1 \leq \alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، فان معامل الامتصاص يمكن وصفه بالعلاقة التالية [66]:

$$\alpha(v) = \alpha_0(v) \exp(E/E_u) \quad (2.11)$$

حيث ان α_0 هو المعامل قبل الاسي، و $h\nu$ هي طاقة الفوتون الساقط و E_u تميز ميل منطقة الحافة الاسية. برسم اعتماد $\ln(\alpha)$ مقابل E يعطي اتساع ذيل المستويات الموضعية عند فجوة الطاقة.

في منطقة الامتصاص العالية (الجزء C: حيث $\alpha \leq 10^4 \text{ cm}^{-1}$)، وثابت الامتصاص (α) له الاعتماد التالي على التردد:

$$\alpha E = B(E - E_g)^n \quad (2.12)$$

حيث B ثابت و E_g هي فجوة الطاقة الضوئية للطيف و n هو معامل الانكسار والذي له القيمة 2 و 1/2 و 3/2 [67] بالاعتماد على طبيعة الانتقال الالكتروني للامتصاص.

في منطقة الامتصاص العالي، فان الامتصاص الضوئي في المواد الامورفس تتصرف بنفس الطريقة مثل المواد المتبلورة. في هذه المنطقة فان الامتصاص الأساسي يأخذ مكانه عندما يثار الكترون واحد بامتصاص فوتون، من موقعه في حزمة التكافؤ إلى حزمة التوصيل. الموضع في فراغ k لأقصى طاقة لحزمة التكافؤ (E_v) من الممكن او من غير الممكن ان تقابل الموقع في الفراغ k لطاقة حزمة التوصيل (E_c). عندما يحدث مثل هذا التزامن عند مركز المنطقة او أي مكان اخر في المواد الصلبة يقال انها تمتلك فجوة طاقة فعلية مباشرة. ان أهمية مصطلح فجوة مباشرة direct gap هو ان فوتون



بطاقة خاصة $hv = E_g = (E_c - E_v)$ يمكن ان يثير الكترون من اعلى حزمة مملوءة مباشرة إلى واحدة من المستويات عند قاع حزمة التوصيل، في انتقال رأسي في فراغ k كما هو موضح في الشكل (2-7.a). أي فوتون بطاقة اكبر من E_g يمكن ان يساهم في انتقال مباشر (رأسي) مثل تلك الموضحة بالأسهم المقطعة في الشكل (2-7.a). معامل الامتصاص الضوئي (α) يمتلك اعتماد طيفي للتردد (ν) في هذه الحالة من خلال العلاقة [67]،

$$\alpha(\nu) = C(E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2.13)$$

حيث C هي ثابت التناسب للكثافة المشتركة للمستويات في حزمة التكافؤ وحزمة التوصيل وتعتمد على تفاصيل تركيب الحزمة.

يمكن ان يحدث الانتقال غير المباشر في المواد الصلبة الامورفس بحيث ان اعلى طاقة في حزمة التكافؤ لا تحدث عند نفس المكان في فراغ k مثل ادنى طاقة في حزمة التوصيل كما هو موضح في الشكل (2-7.b). اذا زادت طاقة الفوتون الساقط $E_D - E_V$ ، فان أزواج الالكترتون - الفجوة لأقل طاقة تكوين لا يمكن ان تنتج في عملية ضوئية بخطوة واحدة (مباشرة). على أي حال وكما اقترح بواسطة Bardeen et al [68]، يمكن ان يحدث الانتقال الغير مباشر في مثل هذه الحالات من خلال مستوى وسيط افتراضي، بحيث يصاحب امتصاص الفوتون انتاج او تلاشي لفونون اهتزاز الشبكة. يتطلب هذا النموذج طاقة فوتون اقل $(E_g + k_0 \theta)$ لانتقال غير مباشر بحيث ينتج زوج من الكترون وفجوة وفوتون بطاقة $(k_0 \theta)$ وعزم $h(k_c - k_v)$. عملية بديلة بحيث يمتص فوتون وفوتون يمتص أيضا في الزوج المنتج، يمكن ان يتم من خلال أدنى طاقة حرجة $(E_g - E_v)$. طبقا لهذا النموذج فان معامل الامتصاص (α) يمكن ان يعطى بالعلاقة [68]،

$$\alpha(\nu) = C(E - E_g)^2 \quad (2.14)$$

(5-2) مخطط جابلونسكي Jablonski Diagram

(2-5) Jablonski Diagram

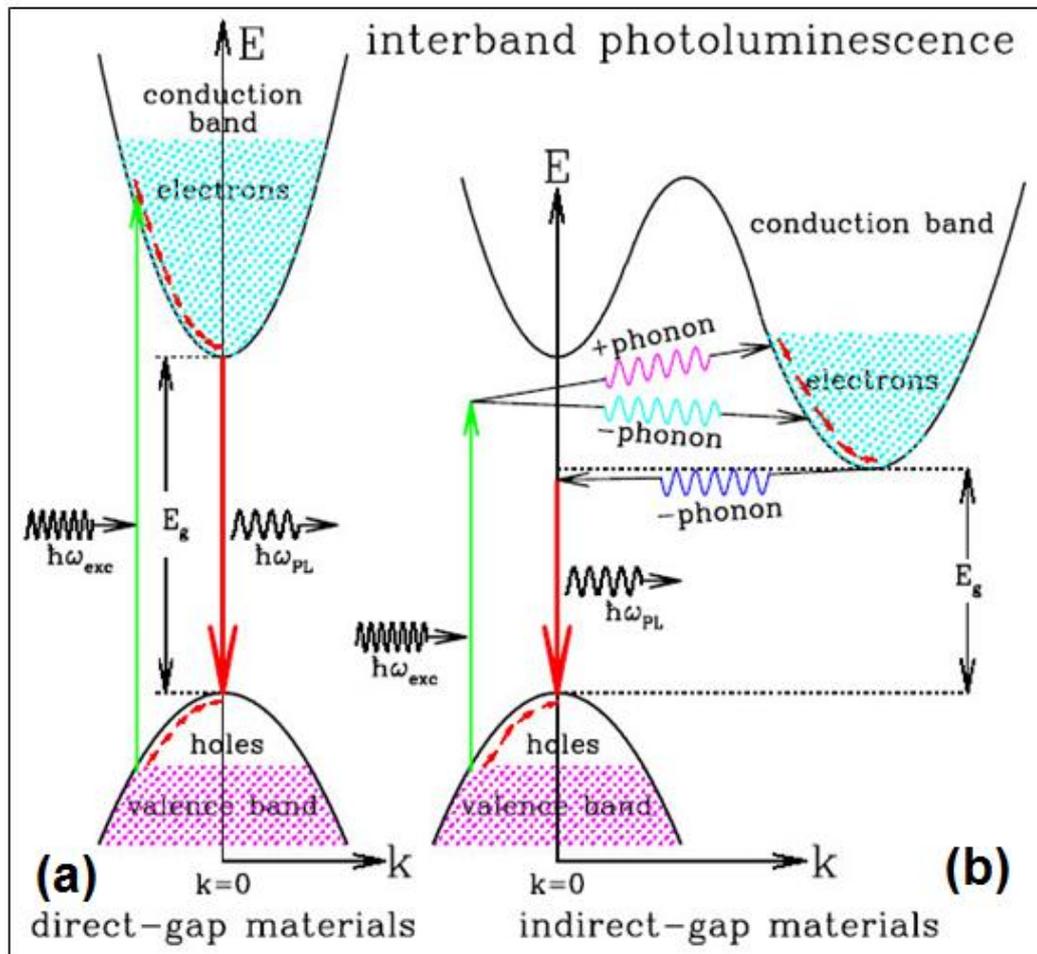
عندما يمتص جزيء طاقة في شكل اشعاع كهرومغناطيسي يثار الكترون لمستوى طاقة اعلى (S_1) أو (S_2) ، ويعود إلى المستوى الأرضي (S_0) بعدد من الطرق مع انبعاث ضوء. تعرف هذه العملية



باسم التألؤ luminescence. والتألؤ يمكن توضيحه بشكل تخطيطي باستخدام مخطط جابلونسكي Jablonski الكلاسيكي (الشكل 2-8)، والذي تم افتراضه بواسطة الكسندر جابلونسكي Alexander Jablonski في العام 1935 [69].

هناك ثلاثة أنواع من التألؤ موضح فيما يلي:

(1) الفلوريسنت Fluorescence: تحدث هذه إذا اضمحل الكترون فوراً من S_1 إلى S_0 . الكترون في المستوى المثار متزوج مع الكترون في المستوى الأرضي بالتالي فان عودة هذا الكترون مسموح من ناحية الغزل وعليه فان انبعاث الفوتون يكون سريع جداً. مقياس الزمن للفلوريسنت هي في حدود $10^{-9} - 10^{-7}$ sec.



الشكل (2-7): الطاقة مقابل متجه الموجة لـ (a) الانتقال المباشر (b) الانتقال الغير مباشر



(2) **الفسفورية Phosphorescence**: تحدث عندما الكترون في المستوى المثار S_1 يتعرض لتحول في الغزل ويقفز إلى مستوى مثار ثلاثي ممنوع T_1 (intersystem crossing) عملية لا يحدث فيها انبعاث اشعاع بين مستويات مع اختلاف في تعداد الغزل) ومن ثم حدوث انبعاث من المستوى الثلاثي المثار بطاقة اقل (طول موجي أطول) بالنسبة للفلورية. انه انتقال ممنوع وبالتالي مقياس الزمن يكون أطول بالمقارنة مع الفلوريسنت (10^{-3} - 10^2 sec).

(3) **الفلوريسنت المتأخر Delayed Fluorescence**: تحدث عندما يضمحل الكترون في مستوى ثلاثي ومن ثم يعود في أدنى مستوى مثار احادي قبل العودة إلى المستوى الأرضي.

معظم الجزيئات العضوية التي تبعث ضوء تشمل قرائن π للربيطات ligands تفعل ذلك من مستويات مثارة مفردة، لهذا فان الانبعاث هو عملية غزل مسموحة تسمى بالفلوريسنت fluorescence. الـ d_6 و d_8 الصف الثاني والثالث لانتقال ايونات معدنية [Re(I), Ru(II), Os(II), Rh(III), Ir(III), Pt(II)] يمكن ان تستحث intersystem crossing بالازدواج spin-orbit القوي، وهذا يعني ان المستويات المثارة تكون خليط من مستويات مفردة (الغزل المسموح) ومستويات ثلاثية (الغزل الممنوع) التي تؤدي إلى استرخاء لقواعد اختيار الغزل. وجود مشاركة من بعض المستويات الثلاثية يؤدي إلى انبعاث ابطأ وبالتالي فان هذا يطيل زمن فترة الانبعاث. الانبعاث الذي يدوم لفترة أطول يسمح لطرق الكشف المعتمدة على التحليل الزمني بان تطبق وتستخدم والتي تبتعد عن مشكلة التداخل الخلفي من الفلوريسنت الصادرة عن الجزيئات البيولوجية وتوفر أيضا أداة مهمة للاستشعار والتصوير [70].

(6-2) طيف التلألؤ الضوئي Photoluminescence Spectroscopy

التلألؤ الضوئي هي عملية انبعاث اشعاعي من أدنى مستوى مفرد مثار (s_1) إلى المستوى الأرضي المفرد (s_0) كما هو موضح في الشكل (2-8). في العمليات الجزيئية التالية والتي من الممكن ان تتنافس مع التلألؤ الضوئي.



(1-6-2) إنتاج الفلوريسنت الكوانتمي Fluorescence Quantum Yield

نسبة عدد الفوتونات المنبعثة بـ S_1 إلى عدد الفوتونات الممتصة بـ S_0 معروفة بإنتاج الفلوريسنت كوانتمي fluorescence quantum yield، ويرمز لها بالرمز ϕ_f .

$$\phi_F = \text{عدد الفوتونات المنبعثة بـ } S_1 \text{ على عدد الفوتونات الممتصة بـ } S_0$$

$$\phi_f = \text{معدل انبعاث الفوتونات بـ } S_1 \text{ على معدل امتصاص الفوتونات بـ } S_0$$

إنتاج الفلوريسنت الكوانتمي لمركب من الممكن ان يحدد بمقارنة المساحة تحت طيف الفلوريسنت مع المساحة تحت طيف الفلوريسنت لمركب مرجعي معروف انتاجه الفلوريسنت الكوانتمي. طيف كلا المركبين يجب تحديده في نفس الشروط في المحلول المخفف باستخدام مقياس الطيف مدمج به إمكانية تصحيح الطيف لكي يتم التغلب على أي تغيير في حساسية الكاشف مع الطول الموجي.

بسبب قاعدة كاشا Kasha's rule فان الاحتمالية لجزيء مثار ان ينتهي به الامر في أدنى مستوى طاقة اهتزازية لـ S_1 يكون عاليا بغض النظر عن طاقة الاثارة الضوئية المستخدمة. ولذلك فان إنتاج الفلوريسنت الكوانتمي لا يعتمد على الطول الموجي لضوء الاثارة (قاعدة فافيلوف Vavilov's rule)

عندما يكون جزيء في المستوى S_1 ($v = 0$)، فان عملية انبعاث الفلوريسنت هي الوحيدة من العمليات الفيزيائية العديدة المنافسة التي فيها يعود الجزيء إلى المستوى الأرضي. جزيء في المستوى S_1 ($v = 0$)، يمكن ان يتعرض لعملية فلوريسنت أو intersystem crossing أو تحول داخلي بحيث ان معدل الإنتاج الكوانتمي هو ϕ_f و ϕ_{isc} و ϕ_{ic} على التوالي و:

$$\phi_f + \phi_{isc} + \phi_{ic} = 1 \quad (2.15)$$

إذا كانت الفلوريسنت هي العملية الوحيدة التي تحدث من S_1 ($v = 0$) فان ϕ_f سوف تساوي 1، بينما اذا لم يحدث فلوريسنت من S_1 ($v = 0$) فان ϕ_f سوف تساوي 0. لهذا فان إنتاج الفلوريسنت الكوانتمي يمتلك القيم 0 و 1.

بصفة عامة، بسبب فجوة الطاقة الكبيرة نسبيا بين S_1 و S_0 ، تكون ϕ_{ic} اقل بكثير من ϕ_{isc} و ϕ_f والتي تعني ان $\phi_f + \phi_{isc} \approx 1$ (قاعدة إيرموليف Ermolev's rule) [71]



(2-6-2) انزياح ستوكس Stokes Shift

كشفت فحص لمخطط جابلونسكي حقيقة ان طاقة الفوتون المنبعث بصفة عامة اصغر من طاقة الفوتون الممتص. لوحظت هذه الظاهرة لأول مرة بواسطة ستوكس G. G. Stokes في العام 1852 [72].

طاقة الانتقال الالكترونية تساوي فرق الطاقة بين مستوى طاقة البداية والمستوى النهائي. لهذا فان طاقة الانتقال E (J mol^{-1}) تكون:

$$E = hv = hc/\lambda \quad (2.16)$$

حيث h هو ثابت بلانك ($h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J s}$) و v هو تردد الضوء (s^{-1} أو Hertz أو Hz)، و c سرعة الضوء و λ الطول الموجي (nm).

الطاقة الممتصة بالفلوريسنت أكثر أهمية من الطاقة المنبعثة بالفوتون. بالرجوع إلى المعادلة (16.2)، وطاقة الامتصاص تكون

$$E_a = hc/\lambda_a \quad (2.17)$$

وطاقة الانبعاث هي

$$E_{em} = hc/\lambda_{em} \quad (2.18)$$

لان

$$E_{em} < E_a$$

$$\lambda_{em} > \lambda_a$$

حيث ان λ_{em} و λ_a هي قيم الامتصاص والانبعاث. لهذا فان طيف الانبعاث تكون قمته مزاحة ناحية الاطوال الموجية الأطول بالمقارنة مع قمة طيف الامتصاص (الشكل (2-9)). لاحظ ستوكس هذه الازاحة لأول مرة في العام 1852 ومنذ ذلك الوقت عرفت باسم إزاحة ستوكس. عندما يكون طيف



الامتصاص و/أو الانبعاث لعملية الفلوريسنت تمتلك حزميتين أو أكثر، فان انزياح ستوكس يساوي الفرق الذي يفصل الحزميتين ذات اقصى شدة للطيفين.

انزياح ستوكس ($\Delta\lambda_s$) يساوي لـ [73]:

$$\Delta\lambda_s = \Delta\lambda_{em} - \Delta\lambda_{ex} \quad (2.19)$$

لوحظ فقدان الطاقة بين الامتصاص والانبعاث في جزيئات الفلوريسنت في المحلول. هذا يعود في الأساس إلى الاضمحلال السريع لـ S_1 المفرد إلى ادنى مستوى اهتزازي. كذلك انتقالات الفلوريسنت بصفة عامة تنتهي في مستويات الاهتزاز العالية لـ S_0 ، وهذا يعمل على المزيد من تقليل طاقة الامتصاص. مزيد من انزياحات ستوكس قد تكون بسبب تأثيرات المذيب وتفاعلات المستوى المثار وتحول الطاقة [72].

(3-6-2) شدة الفلوريسنت The Fluorescence Intensity

يمكن شدة الفلوريسنت (I_f) من المحلول من قانون بير لامبيرت Beer-Lambert [64]:

$$I_f = I_o(1 - e^{-\epsilon cx})\phi_f f(\theta)g(\lambda) \quad (2.20)$$

حيث ان I_f هي شدة الفلوريسنت، و $f(\theta)$ هي معامل هندسي والذي يحدد بواسطة الزاوية المجسمة لإشعاع الفلوريسنت الذي يواجه الكاشف و $g(\lambda)$ تعرف كفاءة الكاشف عند الطول الموجي للفلوريسنت الساقط عليه. يمكن تبسيط المعادلة (2.20) إلى

$$I_f = 2.3 I_o \phi_f f(\theta)g(\lambda)\epsilon cx \quad (2.21)$$

حيث I_o هي شدة الضوء الساقط، و ϵ هي الامتصاصية المولية (معامل الاخمد الجزيئي)، و c هي تركيز المحلول، و x هو طول المسار للعينة، و ϕ_f هي الإنتاج الكوانتمي للفلوريسنت.

تضمحل شدة الفلوريسنت بعد سحب مصدر الاثارة طبقا لمعادلة معدل الرتبة الأولى (first-order rate equation):

$$I_f = I_{f(o)}e^{-t/\tau} \quad (2.22)$$



حيث $I_{f(0)}$ هي شدة الفلوريسنت الابتدائية عند الزمن $t=0$ ، و I_f هي شدة الفلوريسنت عند زمن آخر (t) ، و τ هو متوسط فترة العمر (فترة عمر جزيء احادي) لمستوى اثاره مفرد.

(7-2) خواص العزل الكهربائي للبوليمر Dielectric properties of polymer

(1-7-2) تعريفات Definitions

العوازل الكهربائية هي مواد تظهر مقاومة كهربية عالية. والعازل الكهربائي dielectric الجيد هو مادة عازلة insulator جيدة لكن العكس باي حال من الأحوال صحيحا. من ناحية كهربية العوازل الكهربائية dielectrics هو مصطلح يستخدم في دوائر التيار المتردد. يكون له تركيب ثنائي قطب كهربائي (شحنات موجبة وسالبة مفصولة بمسافة) تمتلك بشكل جوهري او يفترض وجودها في مجالات كهربية ثابتة أو مترددة، هذا هو المفتاح الأساسي لفهم طبيعتها واستخدامها. يحتوي المكثف على لوحين موصلين متوازيين مساحته A مفصولين بمسافة L بواسطة الفراغ. نسبة الشحنة Q (وحدتها الشحنة الكولوم، C) المخزنة على اللوحين إلى الجهد V المطبق عليهما يعرف باسم السعة الكهربائية capacitance ويرمز لها بـ C (وحدتها الفاراد farads ويرمز له بـ F)

$$C = Q/V \quad (2.23)$$

على كل حال فان قدرة تخزين الشحنة يعتمد على الشكل الهندسي للوحين والمادة العازلة بينهما (الشكل 2-10 A). لمكثف به فراغ فان،

$$C = \epsilon_0 A/L, \quad (2.24)$$

حيث ان ϵ_0 هو ثابت السماحية للفراغ ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F/m}$). إذا أدخل عازل كهربائي بين لوحين المكثف وبقي الجهد ثابتا لوحظ شحنة أكثر (Q') يمكن تخزينها على اللوحين. هذا التأثير يمكن تفسيره كمؤشر لسعة اعلى من ما هو في المعادلة (2.24) باستبدال ϵ بدلا من ϵ_0 حيث ان ϵ هو ثابت السماحية للعازل الكهربائي.

تقارن خواص العازل الكهربائي للمواد المختلفة من خلال السماحية النسبية او ثابت العازل الكهربائي ويعرف على النحو [74]:



$$\varepsilon_r = \varepsilon / \varepsilon_0 \quad (2.25)$$

2-7-2) الاستقطاب Polarization

1-2-7-2) الاستقطاب الماكروسكوبيك (الجاهري) Macroscopic Polarization

ترتيب عزوم ثنائي القطب الكهربائي الداخلية او الاستقطاب في وجود مجال كهربائي هو السبب في زيادة السعة بواسطة العوازل الكهربائية. ينشأ الاستقطاب، على سبيل المثال، لان الايونات الموجبة والسالبة او مراكز الشحنة داخل الجزيئات والذرات تنفصل حسب اتجاه المجال الكهربائي. بالرغم من ان كل ثنائيات القطب الكهربائي داخل مادة العازل الكهربائي تترتب، الا ان ثنائيات القطب تلك تواجه على الفور اللوحين المشحونين، كما هو موضح في الشكل (B 18-2). هذه الشحنة المستقطبة على سطح العازل الكهربائي تجذب شحنة معاكسة إضافية من البطارية، وتكون النتيجة زيادة كثافة الشحنة على لוחي المكثف. كيف ترتبط كثافة الشحنة المستقطبة P مع كثافة شحنة اللوح، مع وبدون العازل الكهربائي، هذا موضح في مقرر الفيزياء الأساسي. من الكهربائية الساكنة نحن نعلم انه في مجال كهربائي معطى ($\xi = V/d$) فان كثافة الشحنة السطحية D على مكثف مملوء بالفراغ ومادة عازلة يكون [74]:

$$D_0 = \varepsilon_0 \xi C / m^2 \quad (2.26)$$

و

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon_r \xi, \quad (2.27)$$

على التوالي. الفرق بين الاثني يعرف على انه الاستقطاب،

$$P = D - D_0 = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \xi R \quad (2.28)$$

كمية تزداد خطيا مع مقدار المجال الكهربائي.

2-2-7-2) الاستقطاب الميكروسكوبي (الجوهري) Microscopic Polarization



كما لوحظ بالفعل ان ثنائيات القطب داخل العازل الكهربائي مسؤولة عن الاستقطاب. هناك نوعين من ثنائيات القطب في المواد (تلك المستحثة والأخرى هي الدائمة) وكلاهما يتسبب في استقطاب او فصل للشحنات. مقياس الفصل في الشحنات يكون من خلال عزم ثنائي القطب μ_d الذي يعرف على انه $\mu_d = Qd$ ، حيث ان Q هي مقدار الشحنة و d هي مسافة الفصل زوج الشحنات المتعاكسة. الاتصال بين الاستقطاب الماكروسكوبي (الجاهري) وعزم ثنائي القطب الميكروسكوبي (الجوهري) يعطي على النحو التالي

$$P = (\sum \mu_d) / V_o = (\sum Qd) / V_o, \quad (2.29)$$

حيث ان الجمع على عدد العزوم لكل وحدة حجوم (ρ) من المادة الصلبة قد تم كجمع اتجاهيا.

العوازل الكهربائية Dielectrics هي مواد عازلة جيدة بحيث ان الشحنة لا تنتقل بسهولة فيها. هذا لا يمنع الشحنة داخل الذرات والجزيئات من الاستجابة للمجالات الكهربائية المطبقة. عند حدوث هذا يصبح العازل الكهربائي مستقطبا. الفرق بين الاثنين يعرف بالاستقطاب،

$$P = D - D_o = \epsilon_o (\epsilon - 1) E \quad (2.28)$$

كمية تزداد خطيا مع مقدار المجال الكهربائي [74].

3-2-7-2) مصدر الاستقطاب Source of Polarization

ثلاثة أنواع أساسية للاستقطاب تلك التي تشارك في المقدار الكلي لـ P في المادة وتعرف على النحو التالي:

1. الكترونية Electronic: عند أي لحظة تتحرك سحابة الشحنة الالكترونية الذرية في اتجاه النهاية الموجبة للمجال الكهربائي المطبق بينما الأنوية موجبة الشحنة تنجذب نحو النهاية السالبة (الشكل 2-11 A). اذا عكس المجال اتجاهه، فان الشحنة الذرية تعيد اتجاهها في الشكل الصحيح لكن مقدار μ_d يكون محفوظا. إذا اغلق المجال الكهربائي فان الاستقطاب ينعدم، وهذا يعني بوضوح ان الاستقطاب الالكتروني هو استقطاب مستحث. يمكن للاستقطاب الالكتروني الاستمرار في مجال كهربائي ذو ترددات عالية جدا لان أمواج الالكترونات الموقوفة داخل الذرات تمتلك ترددات طبيعية عالية جدا ($\sim 10^{16}$ Hz). الاستقطاب الالكتروني (P_e) يتناسب مع مقدار E في المجالات الكهربائية



الصغيرة، ويمكن ان يتبع تذبذباته عند ترددات ضوئية. بسبب ذلك فان هناك اتصال مهم جدا بين خواص العزل الكهربائي والخواص الضوئية. لن يتسنى اثبات ذلك هنا لكن معامل الانكسار يساوي الجذر التربيعي لثابت العزل الكهربائي:

$$n_r = \epsilon_r^{1/2} \quad (2.30)$$

2. الاستقطاب الايوني Ionic: الكثير من العوازل الكهربائية هي مواد ايونية. تطبيق مجالات كهربائية مترددة تشوه روابط الكاتيونية والانيونية، وتتسبب في استحثاث عزوم ثنائي قطب (الشكل 2-11 B) ويعطى الاستقطاب الايوني بـ P_i . مرة أخرى ثنائيات القطب هذه يمكن ان تتبع المجالات الكهربائية المترددة لكن الايونات ثقيلة جدا لتتذبذب معهم في نفس الطور عند ترددات اعلى من 10^{13} Hz.

3. الاستقطاب الاتجاهي Orientational: تمتلك العوازل الكهربائية في الغالب على عزوم ثنائي قطب دائم ميكروسكوبي. من الأمثلة على ذلك الماء وزيت المحولات الكهربائية، حيث ان طرف واحد من الجزيء يكون موجبا في حين ان الطرف الثاني يكون سالبا (الشكل 2-11 C). تطبيق مجالات كهربائية تتسبب في دوران وتوجيه ثنائيات القطب الجزيئية، لكن أيضا يواجهه في المقابل الاهتزازات الحرارية المحيطة والتي تؤدي إلى حدوث عشوائية في اتجاهاتها. الاستقطاب المتجه (P_o) يكون كبيرا مع المجال الكهربائي ويقل مع زيادة درجة الحرارة.

بجمع المشاركات المفردة فان الاستقطاب الكلي هو على النحو التالي [74]:

$$P = P_e + P_i + P_o \quad (2.31)$$

(4-2-7-2) الاستجابة للتردد (الاستقطاب السطحي)

Frequency Response (interfacial polarizability)

كل اليات الاستقطاب الثلاثة تعمل عند أدنى الترددات ولهذا فان s تكون عالية. مع ازدياد التردد، فان الية استقطاب واحدة بعد ان تتجمد الأخرى. الأولى لإيقاف مشاركة $t_0\epsilon_r$ هي المركبة الاتجاهية، والثانية الايونية والأخيرة هي الالكترونية [15].



(2-7-3) سلوك العزل الكهربائي للبوليمر القطبي المثالي

Dielectric Behavior of Ideal Polar Polymers

استبدال واحدة أو أكثر من ذرات الهيدروجين في CH_4 يجعل الجزئي قطبي. كقاعدة فإن الخواص العديدة مثل الاستقرار الحراري والقوة الميكانيكية الخ، يتم الوصول لها من خلال استبدالات مناسبة وعمليات تمنح بلا محالة عزم ثنائي قطب للجزيء. هناك الكثير جدا من البوليمرات القطبية أكثر من البوليمرات الغير قطبية. تظهر البوليمرات عزم ثنائي قطب بسبب وجود نوع واحد أو أكثر من الروابط القطبية الموجودة في تركيب البوليمر بطريقة تجعل عزم ثنائي القطب للروابط لا يعدل بعضها البعض. ربما تقع المجموعة القطبية في السلسلة الرئيسية والمجموعة الجانبية أو المتصلة بالحلقة الأروماتية [75].

التغيرات في خصائص التيار المتردد مع التردد بالنسبة للبوليمرات القطبية يكون معقد أكثر بكثير من البوليمرات الغير قطبية. كما موضح في الشكل (2-8)، عند ترددات عالية جدا تكون الحواجز المتبلورة أو اللزوجة للبوليمر الزجاجي تمنع ثنائيات القطب من الحركة تماما في المجال الكهربائي العكسي السريع جدا [76]. ونتيجة لذلك فإن تركيب ثنائي القطب سوف يتأثر بخصائص التيار المتردد عند ترددات عالية (ϵ'_{∞} و ϵ''_{∞}). مع تناقص التردد فإن ثنائيات القطب سوف تتحرك إلى النهاية المحدودة المصاحبة فقد الطاقة. يزداد الفقد مع تناقص التردد ويمكن لثنائي القطب من اتباع انعكاسات المجال الكهربائي.

في النهاية، العكس يصبح بطيء بما فيه الكفاية لثنائي القطب لمواجهة مقاومة أقل للحركة والفقد يتناقص. عند أدنى الترددات كل ثنائيات القطب التي تدور تحت تأثير المجال الكهربائي سوف تفعل ذلك، ومشاركة العازل الكهربائي يؤخذ في الاعتبار. عند نفس الترددات المنخفضة يصل معامل الفقد ϵ''_s إلى أدنى قيمة له. زمن استرخاء العزل الكهربائي τ هو متوسط الزمن اللازم لثنائي القطب الجزئي ليدور 180° ضد مقاومة لزجة في بوليمر زجاجي فائق التبريد أو الزمن الذي يبقى في الموضع الاتجاهي في البلورة قبل القفز من حاجز طاقة إلى آخر يعكسه بـ 180° . نموذج ديبي Debye model لاسترخاء العازل الكهربائي لدراسة عملية الاسترخاء بقياس المركبات الحقيقية والتخيلية للسماحية على مدى من الترددات. كما هو معروف فإن عمليات الاسترخاء تكون دالة في تركيب العينة، ويمكن أن تستخدم كمتوسط لخواص المواد. اعتماد عملية التوجيه على التردد كانت مجال



دراسة مكثفة بواسطة ديباي (1945) [77]. عبر ديباي [78] عن المنحنيات في الشكل (2-13) بدلالة زمن الاسترخاء المنفرد من خلال العلاقات التالية:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_{\infty} + \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty})}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (2.32)$$

و

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

حيث ان ε' ثابت العازل الكهربائي و ε'' معامل فقد العزل الكهربائي عند تردد زاوي ω ، و ε'_s ثابت العزل الكهربائي الاستاتيكي (تردد منخفض)، و ε'_{∞} هو ثابت العزل الكهربائي اللانهائي (تردد عالي) و τ هو زمن استرخاء العزل الكهربائي

من السهل ان نبين ان

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}) \omega \tau}{\varepsilon'_s + \varepsilon'_{\infty} + \omega^2 \tau^2} \quad (2.34)$$

قيم الـ ε'' عند هذه القيمة لـ $\omega \tau$ هي

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon'_s + \varepsilon'_{\infty}}{2} \quad (2.35)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon'_s - \varepsilon'_{\infty}}{2} \quad (2.36)$$

معامل التبدد $\tan \delta$ يزداد أيضا مع التردد، ويصل لأقصى قيمة وزيادة أخرى في التردد، فانه يتناقص [75]. العلاقة بين السماحية المعقدة ε والاستقطاب P ، والتردد ω وزمن الاسترخاء τ لكل مول من الغاز القطبي معطى بالعلاقة [79]،

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi N_A \left[\alpha + \frac{\mu_0^2}{3KT(1 + i\omega\tau)} \right] \quad (2.37)$$

حيث M هي الكتلة الجزيئية، d هي الكثافة، N_A هو عدد أفوجادرو، و α هو الاستقطاب و μ_0 هو عزم ثنائي القطب الدائم. يتضح من المعادلة (37.2) ان الاستقطاب الاتجاهي فقط (الحد الثاني) يعتمد على تردد المجال وزمن الاسترخاء. عند $\omega\tau \gg 1$ يصبح الحد الثاني من المعادلة صغير



لدرجة مهمة. من ثم يكون الاستقطاب الكلي مساويا لتشوه الاستقطاب α $N_A \left(\frac{4\pi}{3}\right)$ و $\varepsilon = \varepsilon_\infty = n^2$ حيث n معامل الانكسار. عند $\omega\tau \ll 1$ فان الاستقطاب الكلي يعطى بالمعادلة التالية،

$$P = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\alpha + \frac{\mu_0^2}{KT} \right) \quad (2.38)$$

تصل السماحية اقصى قيمة استاتيكية لها عند $\omega\tau = 1$ حيث تظهر نقاط انعطاف على منحنى ε'_s مقابل ω Log، وقيمة عليا على منحنى ε'' (او $\tan \delta$) مقابل ω Log. يعتمد موقع هذه القيمة العليا على درجة الحرارة والتردد المطبق، كلما زادت درجة الحرارة كلما ازاحت اقصى قيمة اكثر ناحية الترددات العالية (ومع زيادة التردد في اتجاه درجات الحرارة العالية).

تتبدد طاقة المجال الكهرومغناطيسي مع الحرارة لكل وحدة حجوم من العازل الكهربى القطبي وتتناسب مع معامل الفقد $(\varepsilon' \tan \delta)$ ، ومربع شدة المجال الكهربى E^2 والتردد ω للمجال المطبق:

$$W = \frac{\omega E^2}{8\pi} \varepsilon' \tan \delta \quad (2.39)$$

(4-7-2) استرخاء العزل الكهربى في البوليمرات الصلبة

Dielectric Relaxation in Solid Polymers

درس Prepechco وزملائه [12] الية استرخاء العزل الكهربى في البوليمرات بالتفصيل. طبقا للمصطلح الذي افترضاه، هناك نوعين ممكنين من استرخاء العزل الكهربى في البوليمرات، وثنائي القطب المجزئة ومجموعة ثنائي القطب. تعطي هذه العمليات اكبر اعتماد على درجة الحرارة او التردد لـ ε' و $\tan \delta$ كما هو موضح في الشكل (2-14). ثنائي القطب المجزء مرتبط مع اتجاه دوران السلاسل الجانبية أو المجموعات الذرية المفردة على سبيل المثال القطبية المستبدلة والتي يشار لها بـ α استرخاء حيث ان الحركة المجزئة ممكنة، أي ان الحالة المشابهة للحالة المطاطية (فوق درجة حرارة T_g للبوليمر).



مجموعة ثنائي القطب بسبب اتجاه المجموعات القطبية نفسها، وفقدان هذا النوع من الممكن ان يحدث أيضا عند درجة حرارة اقل من T_g للبوليمر، أي في الحالة الزجاجية وفوق درجة حرارة T_g في الحالة المطاطية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

11-9-2012