

# Dielektrična spektroskopija nanoporoznih dielektrika

---

Vanjur, Luka

Master's thesis / Diplomski rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:414672>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-15**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Luka Vanjur

DIELEKTRIČNA SPEKTROSKOPIJA  
NANOPOROZNIH DIELEKTRIKA

Diplomski rad

Zagreb, 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
FIZIKA I TEHNIKA; SMJER NASTAVNIČKI

**Luka Vanjur**

Diplomski rad

**Dielektrična spektroskopija  
nanoporoznih dielektrika**

Voditelj diplomskog rada: dr.sc. Tomislav Vuletić

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2017.

Zahvaljujem se svom mentoru, dr. sc. Tomislavu Vuletiću, prvo, što me uveo u biofiziku, zatim na svojoj pomoći pri planiranju ovog rada i pokazanom strpljenju u periodu igranja znanosti s nanoporoma. Zahvaljujem mu se i na dobroj volji da me primi u svoj laboratorij kao volontera još na trećoj godini i uzme pod mentorstvo na kraju diplomskog studija.

Zahvaljujem se dvojici Željka. Prvom, doc. dr. sc. Željku Skoki, neformalnom znanstvenom mentoru i mentoru na radu za dobitu Rektorovu nagradu, kao i na prilici da napišem svoj prvi znanstveni rad. Drugom, mag. educ. phys. et techn. Željku Rapljenoviću, s kojim sam radio na istoj nagradi i s kojim pišem spomenuti rad. Bez njega bih još studirao.

Zahvaljujem se dr. sc. Danijelu Grgičinu na pomoći pri ovladavanju tehnike dielektrične spektroskopije, obrade rezultata i preporučenoj literaturi.

Zahvaljujem se gospođi Marijani i gospodinu Marku, fizički odsjek se treba hvaliti s takvom referatom.

Zahvaljujem se, začudo, ZET-u, nikad nisam zakasnio na predavanje, osim ono jednom.

Zahvaljujem se svojoj obitelji, na svojoj pomoći u sveukupnom obrazovanju i na njihovoj bezuvjetnoj podršci. Osim na utjehama nakon pada ispita, mama, to mi je bilo naporno.

Zahvaljujem se svojim prijateljima na dosadnim znanstveno-popularnim pitanjima zbog kojih sam se dodatno udaljio od fizike čestica i astrofizike i približio biofizici, tebi pričam Heder.

Zahvaljujem se svojoj Ozani, zbog nje je motivacija uvijek bila očuvana veličina. Evo te kapsulo!

Janu čestitam, on je uspio do škole prije nego ja s fakulteta, želim mu najviše uspjeha.

Na kraju, zahvaljujem se svim dobrim ljudima, budite dobri i dalje. I hvala Tebi čitaču, ovo je duga zahvala, drago mi je da ju je netko pročitao.

## Sažetak

Nanoporozni materijali i membrane u tekućem mediju mogle bi se u budućnosti koristiti za različite svrhe, od proizvodnje snage i pročišćivanja slane vode do nekih naprednijih koncepata poput DNA sekvenciranja. Sve ove potencijalne upotrebe bazirane su na sposobnosti malih iona da prolaze kroz pore i selektivnosti propuštanja koja proizlazi iz malih dimenzija samih pora. Mi smo proučavali električna transportna svojstva nanoporozne membrane alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u tekućem okruženju. Ovaj nanoporozni dielektrik formiran je nakon isparavanja rešetke deponiranih kvantnih točkica Ge u alumini. Kvantne točke su deponirane u alumini magnetskim raspršenjem. Mjerenja vodljivosti vršena su na membrani u različitim koncentracijama elektrolitske otopine (NaCl) u rasponu od 1  $\mu\text{M}$  do 1M. DC i AC (na 1MHz) vodljivost mjerena je na membrani u polimernoj komori. Kao kontrolu, mjerili smo vodljivost elektrolitske otopine u polimernoj komori bez membrane. Rezultati mjerene vodljivosti nisu pokazali značajan utjecaj membrane na vodljivost otopine - vodljivost je linearno proporcionalna koncentraciji dodane soli. Primijećenu saturaciju vodljivosti na niskim koncentracijama dodane soli pripisali smo zagađenju otopine od komore. Mjerenjem u različitim komorama uspjeli smo sniziti koncentraciju zagađenja za dva reda veličine. Ovaj, naizgled trivijalan rezultat povezali smo sa sličnim rezultatom primijećenim u Feng et al. (Nature 2015), gdje je saturacija pripisana površinski vezanim nabojima unutar nanopore. Kako bismo dodatno provjerili utjecaj membrane na vodljivost, proveli smo dielektričnu spektroskopiju u rasponu frekvencija (100Hz - 100MHz) iz čega smo odredili veličinu nanopora u membrani. Relaksacijsko vrijeme modova detektiranih dielektričnom spektroskopijom odražavaju proces rearanžiranja iona dodane soli u zatvorenom prostoru nanopore pod utjecajem izmjeničnog električnog polja. Einstein-Smoluchowski difuzijska relacija, koja povezuje relaksacijsko vrijeme i karakterističnu veličinu pora - daje rezultat od 100nm. Takve pore su prevelike i ne pokazuju selektivnost prema malim ionima i ostale karakteristike koje se pojavljuju kod pora veličine 1-10 nm.

Ključne riječi: dielektrična spektroskopija, dielektrici, nanopore, ionska selektivnost

# Dielectric spectroscopy of nanoporous dielectrics

## Abstract

Nanoporous materials and membranes in aqueous environment may have diverse technical applications, from power generation and salt-water purification to advanced concepts like DNA sequencing. These are all related to the ability of small ions to pass through the pores and the selectivity that stems from the small size of the pores. We studied electrical transport properties of nanoporous alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) membranes in aqueous environment. This nanoporous dielectric is formed after annealing of Ge quantum dot lattice in alumina matrix, initially presented in the matrix via magnetron sputtering deposition. Conductivity measurements were performed on membrane in electrolyte solution (NaCl) at various concentration ranging from 1  $\mu\text{M}$  to 1M. Membrane was mounted in a polymer flowcell and DC and AC conductivity (at 1 MHz) was measured. As a control we also measured the cell with the membrane removed. We found no effect of the membrane on the small ion flow – conductivity was linearly proportional to the concentration of the added salt. The saturation at the nominally low concentrations of added salt we have simply ascribed to contamination of the flow cell with the ions leaking from the cell construction materials. Testing with two different measurement cells we managed to lower the contaminants concentration for two orders of magnitude. This, rather trivial result we relate to a similar result by Feng et al. (Nature 2015) where the saturation was ascribed to the surface charge of the nanopore membrane. In order to check for the lack of influence of the membrane on the transport in the conductance cell we performed a dielectric spectroscopy study (frequency range 100Hz -100MHz) which provides a measure of the nanopore sizes in the membrane. That is, the relaxation times of the modes detected by DS reflect the process of rearrangement of the added salt ions within the confined space of the pores under the influence of the external AC field. Einstein-Smoluchowski diffusion equation relates the relaxation time and the characteristic size of the pores – we obtain about 100nm. Such pores are rather large and are not expected to show small ion selectivity and other qualities of nanopores that occur for sizes of 1-10 nm.

Keywords: dielectric spectroscopy, dielectrics, nanopores, ion selectivity

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Teorijski uvod</b>	<b>1</b>
1.1	O dielektricima i dielektričnom odzivu . . . . .	1
1.1.1	Atom u električnom polju – inducirani dipoli . . . . .	2
1.1.2	Molekula u električnom polju – inducirani dipoli, permanentni dipoli i reorijentacija . . . . .	3
1.1.3	Polarizacija i vezani naboji . . . . .	4
1.1.4	Gaussov zakon za dielektrike . . . . .	6
1.1.5	Linearni dielektrici: susceptibilnost, permitivnost i dielektrična konstanta . . . . .	8
1.1.6	Dielektrik u vremenski ovisnom električnom polju – kompleksna dielektrična permitivnost i kompleksna vodljivost . . . . .	9
1.1.7	Dielektrična disperzija i Maxwell-Wagner efekt . . . . .	10
1.1.8	Dielektrična relaksacija – Debyeov model . . . . .	15
1.1.9	Dielektrična relaksacija – Havriliak-Negami i izvedeni fenomenološki modeli . . . . .	17
1.2	O elektrolitskim otopinama . . . . .	18
1.2.1	Bjerrumova duljina . . . . .	19
1.2.2	Poisson-Boltzmannova jednadžba . . . . .	20
1.2.3	Linearizacija Poisson-Boltzmannove jednadžbe – Debye-Hückelova teorija . . . . .	20
1.2.4	Vodljivost elektrolitskih otopina i Kohlrasuchov zakon . . . . .	22
1.3	O difuziji . . . . .	23
1.3.1	Fickov prvi zakon difuzije i Einsteinova relacija . . . . .	24
1.3.2	Nernst-Einsteinova i Stokes-Einsteinova jednadžba . . . . .	26
1.3.3	Fickov drugi zakon difuzije – (poopćena) jednadžba difuzije . . . . .	27
1.3.4	Nasumični šetač – Einstein-Smoluchowski jednadžba . . . . .	29
<b>2</b>	<b>Materijali i metode</b>	<b>32</b>
2.1	Nanoporozna membrana $\text{Al}_2\text{O}_3$ . . . . .	32
2.2	Niskofrekventna dielektrična spektroskopija . . . . .	33
2.2.1	Komore za dielektrična mjerenja . . . . .	33
2.2.2	Mjerač admitancije Agilent 4294A . . . . .	34

2.2.3	Polarizacija elektroda – uzroci netočnosti mjerenja . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Obrada podataka</b>	<b>37</b>
3.1	Od izmjerenih veličina do kompleksne dielektrične funkcije . . . . .	37
3.1.1	Doprinosi dielektričnoj funkciji – vodljivost pozadine . . . . .	38
3.1.2	Granica velikih pozadina – tekući uzorci . . . . .	39
3.2	Prilagodba na mjerenje – korekcije vodljivosti i kapaciteta . . . . .	40
3.3	Dielektrična relaksacija i relaksacijsko vrijeme . . . . .	41
<b>4</b>	<b>Rezultati</b>	<b>44</b>
4.1	Ionska selektivnost i saturacija vodljivosti . . . . .	44
4.2	Veličina nanopora . . . . .	48
4.3	Dielektrična konstanta nanoporozne membrane . . . . .	50
4.4	Usporedba admitancijskih spektara – uzorak i pozadina . . . . .	52
<b>5</b>	<b>Zaključak</b>	<b>55</b>
<b>6</b>	<b>Metodički dio</b>	<b>56</b>
6.1	Interaktivno-istraživački usmjerena nastava . . . . .	56
6.2	Priprema za nastavni sat - Kirchoffova pravila . . . . .	57
	<b>Literatura</b>	<b>64</b>



# 1 Teorijski uvod

## 1.1 O dielektricima i dielektričnom odzivu

Jedan od načina proučavanja objekta od interesa može se vršiti neposredno preko ciljanog pobuđivanja istraživanog svojstva određenog materijala. U tom kontekstu, zamislimo objekt karakteriziran veličinom  $f(\vec{r}, t)$  koji je podvrgnut vanjskoj pobudi karakteriziranoj potencijalom  $V(\vec{r}, t)$  s pripadnom potencijalnom energijom  $\phi(\vec{r}, t)$ . Rezultat takve pobude je inducirana promjena  $\Delta f(\vec{r}, t)$ . Takva izazvana promjena u sustavu naziva se odziv (odgovor) na vanjsku smetnju, a funkcija koja opisuje vezu između odziva i pobude - odzivna funkcija. Općenito to je makroskopski mjerljiva *susceptibilnost*.

$$\Delta f(\vec{r}, t) = \int \underbrace{\chi(\vec{r}' - \vec{r}, t' - t)}_{\text{odzivna funkcija}} \phi(\vec{r}', t) d^3 r' dt' \quad (1.1.1)$$

U recipročnom prostoru jednačba (1.1.1) može se zapisati u sljedećem obliku[1]:

$$\Delta f(\vec{q}, \omega) = \chi(\vec{q}, \omega) \phi(\vec{q}, \omega) \quad (1.1.2)$$

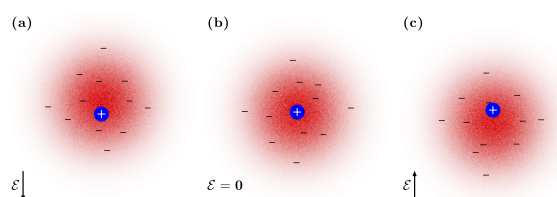
U gruboj aproksimaciji, podjela materije prema odgovoru na vanjsku pobudu elektromagnetske prirode ide u dva smjera: vodiči i izolatori (ili dielektrici). Odgovor vodiča na elektromagnetsku pobudu je intuitivno jasan; za zadanu određenu razliku potencijala događa se kolektivno gibanje elektrona u određenom smjeru. Takvo kolektivno gibanje nazivamo strujom. Mikroskopski gledano, vodič se može zamisliti kao kristalna struktura atoma sa slabo vezanim elektronima koje s relativnom lakoćom otpušta u slobodni<sup>1</sup> elektronski plin (kondenzat). Upravo je taj kondenzat odgovoran za prijenos energije prilikom uspostave razlike potencijala. Za razliku od vodiča, odgovor dielektrika na istu pobudu bitno je drugačiji. Elektroni u dielektricima puno su čvršće vezani za matični atom, te su stoga ograničeni na kretanje u okolini matičnog atoma (ili molekule). Svojstveno ponašanje dielektrika u električnom polju posljedica je kumulativnih mikroskopskih pomaka elektrona u atomima dielektričnog materijala. Generalno, dva su načina na koje električno polje može utjecati na raspodjelu naboja oko atoma: *razvlačenje* i *rotiranje*.

---

<sup>1</sup>Striktano gledano, elektroni nisu slobodni u kontekstu nasumičnosti gibanja, već su korelirani Thomas-Fermijevim valnim vektorom  $k_{TF}$ ; elektroni se efektivno "ne vide" na udaljenostima većim od  $k_{TF}$

### 1.1.1 Atom u električnom polju – inducirani dipoli

U prethodnom poglavlju naveo sam dva načina na koji se raspodjela naboja oko atoma može raspodijeliti. U ovom ću poglavlju objasniti koja je posljedica razvlačenja atomskih konstituenata na raspodjelu naboja. Atom, iako je ukupno električni neutralna čestica, sastoji se od pozitivno nabijene jezgre i negativno nabijenog elektronskog oblaka. Uključivanjem električnog polja te se dvije regije počnu razdvajati; pri čemu se električni oblak pomakne prema izvoru polja, a pozitivna jezgra prema ponoru polja (Slika 1.1.1).



Slika 1.1.1: Raspođjela naboja unutar atoma za: električno polje usmjereno sjever-jug (a); bez električnog polja (b), električno polje usmjereno jug-sjever (c)

Za slaba električna polja<sup>2</sup> razdvajanje jezgre i elektronskog oblaka ide do neke udaljenosti kada se sustav vraća u ravnotežu (o ovome će biti više riječi u poglavlju(1.1.6)). Uzrok tome je međusobno privlačenje jezgre i elektronskog oblaka, što implicira uvjet ravnoteže: jezgra i elektronski oblak razvući će se do udaljenosti na kojoj je privlačna sila između oblaka i jezgre jednaka sili kojom polje djeluje na njih. Zadnja tvrdnja proizlazi direktno iz 1. Newtonovog zakona. Za atom koji se nalazi u takvom stanju kažemo da je *polariziran* te ima dipolni moment  $\vec{p}$  u smjeru električnog polja. Primjetimo da ove priče nema bez uključivanja električnog polja pa možemo zaključiti kako je električno polje induciralo dipolni moment u atomu - inducirani dipoli. Dipolni moment matematički se opisuje kao:

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \quad (1.1.3)$$

gdje je konstanta proporcionalnosti  $\alpha$  *atomska polarizabilnost* i ovisi o strukturi atoma - svojstvena je za svaki atom. Za dipol sa nabojima  $\pm q$ , dipolni moment zapisuje se u poznatijoj formi:

$$\vec{p} = q\vec{d} \quad (1.1.4)$$

<sup>2</sup>U slučaju dovoljno jakog električnog polja moguće je "trganje" atoma (ionizacija) u kojem on prelazi u vodljivo stanje

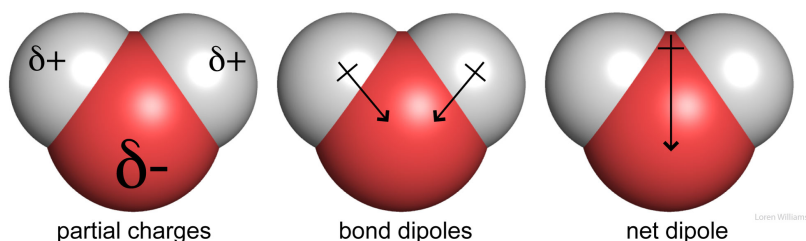
gdje je  $\vec{d}$  vektor od negativnog do pozitivnog naboja.

### 1.1.2 Molekula u električnom polju – inducirani dipoli, permanentni dipoli i reorijentacija

Za razliku od atoma u električnom polju, situacija sa molekulama malo je kompliciranija. Molekule u električnom polju nerijetko imaju preferirani smjer polarizacije. Ovisno o kutu polarizacijske osi relativno na smjer električnog polja, vektor polarizacije se u molekulama rastavlja na komponente (paralelne i okomite) množene prikladnim atomskim polarizabilnostima<sup>3</sup>:

$$\vec{p} = \alpha_{\perp} \vec{E}_{\perp} + \alpha_{\parallel} \vec{E}_{\parallel} \quad (1.1.5)$$

Neke molekule, poput molekule vode ( $H_2O$ ), imaju *a priori* ugrađene (permanentne) dipolne momente. Kod molekule vode, elektroni, zbog većeg elektronskog afiniteta kisika spram vodika, teže gomilanju oko atoma kisika, što rezultira pozitivnim nabojem na atomima vodika (Slika 2). Dipolni moment je iznimno velik i iznosi  $6,1 \cdot 10^{-30} Cm$ , to objašnjava efikasnost vode kao otapala. Molekule sa permanentnim dipolnim momentom zovemo *polarne molekule*.



Slika 1.1.2: Ilustracija molekule vode, lijevo je raspodjela parcijalnih naboja, komponente dipolnog momenta u sredini i ukupni dipolni moment desno.

Pogledajmo sada na primjeru molekule vode što se događa s polarnim molekulama u uniformnom električnom polju. S obzirom da su na oba kraja iznosi naboja jednaki i suprotnog predznaka, te da je električno polje jednako u svakoj točki prostora; na molekulu vode djelovat će dvije sile jednakog iznosa i suprotnog smjera. Jedna u smjeru električnog polja s ishodištem u atomima vodika, druga suprotno od električnog polja s ishodištem u atomu kisika (Slika 3). Sile na oba kraja možemo zapisati

<sup>3</sup>Općenito, za asimetrične molekule, izraz (1.2) svodi se na tenzor koji zovemo *tenzor polarizabilnosti*

u obliku:

$$\vec{F}_{\pm} = \pm q\vec{E} \quad (1.1.6)$$

S obzirom da su sile po iznosu jednake, ukupna sila na molekululu će biti 0 pa se molekula neće translirati. Međutim, posljedica dvaju hvatišta sila je zakretni moment:

$$\vec{\tau} = (\vec{r}_+ \times \vec{F}_+) + (\vec{r}_- \times \vec{F}_-) \quad (1.1.7)$$

$$\vec{\tau} = \left[\left(\frac{\vec{d}}{2}\right) \times (q\vec{E})\right] + \left[\left(-\frac{\vec{d}}{2}\right) \times (-q\vec{E})\right] = q\vec{d} \times \vec{E} \quad (1.1.8)$$

Uvrštavanjem izraza (1.1.4) u izraz (1.1.8) dobivamo konačni izraz za zakretni moment dipola u uniformnom električnom polju<sup>4</sup>:

$$\vec{\tau} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (1.1.9)$$

Iz izraza (1.1.9) vidimo da je tendencija zakretnog momenta  $\vec{\tau}$  da poravna dipolni moment  $\vec{p}$  s električnim poljem  $\vec{E}$ ; polarna molekula u električnom polju efektivno rotira dok se polarna os i smjer električnog polja ne poklope.

### 1.1.3 Polarizacija i vezani naboji

Zaključak poglavlja (1.1.1) i (1.1.2) je da je utjecaj električnog polja na atome i molekule u električnom polju u suštini takav da uvijek stvori male dipole koji se orijentiraju u smjeru polja, neovisno o načinu stvaranja dipola, i.e. rastezanju raspodjele naboja unutar atoma ili rotiranju polarnih molekula u električnom polju. Puno takvih malih dipola koji su usmjereni u smjeru polja čine materijal *polariziranim*. Mjera polariziranosti materijala zove se *polarizacija* i definiramo ju kao dipolni moment po jedinici volumena[2]:

$$\vec{P} \equiv \frac{\vec{p}}{V} \quad (1.1.10)$$

Kako bismo našli induciranu raspodjelu naboja u materijalu krenut ćemo od električnog polja jednog fizikalnog dipola induciranog vanjskim električnim poljem. Elek-

<sup>4</sup>U slučaju neuniformnog električnog polja, ukupna sila na molekulu nije nula pa molekula uz rotaciju može još i translirati; međutim ovo nije čest slučaj u dielektricima. U svakom slučaju: zakretni moment za takav scenarij računa se prema:  $\vec{\tau} = (\vec{p} \times \vec{E}) + (\vec{r} \times \vec{F})$

trično polje fizikalnog dipola računa se prema:

$$\vec{E}_{dip}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\eta^3} [3(\vec{p} \cdot \hat{\eta})\hat{\eta} - \vec{p}] \quad (1.1.11)$$

Prijelaz na potencijal vrši se preko poznate veze polja i potencijala:

$$\vec{E}(\vec{r}) = -\vec{\nabla}\psi(\vec{r}) \quad (1.1.12)$$

Odnosno u drugom smjeru:

$$\psi(\vec{r}) = -\int_0^\eta \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (1.1.13)$$

Uvrštavanjem (1.1.11) u (1.1.13) dobiva se izraz za potencijal jednog dipola:

$$\psi_{dip}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{p} \cdot \hat{\eta}}{\eta^2} \quad (1.1.14)$$

Imajući na umu vezu između dipolnog momenta i polarizacije (1.1.10), dobivamo izraz za potencijal polariziranog materijala:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{\vec{P}(\vec{r}') \cdot \hat{\eta}}{\eta^2} d\tau' \quad (1.1.15)$$

Izraz (1.1.15) se još može proširiti uvrštavanjem:

$$\vec{\nabla}'\left(\frac{1}{\eta}\right) = \frac{\hat{\eta}}{\eta^2} \quad (1.1.16)$$

u izraz (1.1.15), nakon čega slijedi:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \vec{P} \cdot \vec{\nabla}'\left(\frac{1}{\eta}\right) d\tau' \quad (1.1.17)$$

Gornja jednačina može se rastaviti koristeći sljedeće pravilo:

$$\vec{\nabla} \cdot (f\vec{A}) = f(\vec{\nabla} \cdot \vec{A}) + \vec{A} \cdot (\vec{\nabla}f) \quad (1.1.18)$$

Iz čega slijedi:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[ \int_V \vec{\nabla}' \cdot \left(\frac{\vec{P}}{\eta}\right) d\tau' - \int_V \frac{1}{\eta} (\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}) d\tau' \right] \quad (1.1.19)$$

Prvi integral u izrazu (1.1.19) može se raspisati preko Gaussovog teorema<sup>5</sup>:

$$\int_V (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) d\tau = \oint_S v \cdot d\vec{a} \quad (1.1.20)$$

Nakon čega dobivamo indikativniji oblik:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint_S \frac{1}{\eta} \vec{P} \cdot d\vec{a}' - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int_V \frac{1}{\eta} (\vec{\nabla}' \cdot \vec{P}) d\tau' \quad (1.1.21)$$

U izrazu (1.1.21) vidimo dva različita integrala, površinski i volumni. Površinski integral interpretiramo kao potencijal površinski vezanih naboja, iz čega slijedi izraz za raspodjelu površinski vezanih naboja:

$$\sigma_b \equiv \vec{P} \cdot \hat{n} \quad (1.1.22)$$

gdje je  $\hat{n}$  jedinični vektor površine. Drugi član u izrazu (1.1.21) interpretiramo kao potencijal volumno (prostorno) vezanih naboja, iz čega vidimo i kako izgleda volumna raspodjela vezanih naboja:

$$\rho_b \equiv -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.1.23)$$

Dakle, efekt polarizacije je takav da inducira vezane naboje  $\sigma_b$  po površini materijala, a u slučaju neuniformne polarizacije imamo akumulirane vezane naboje unutar materijala, i.e. volumno vezane naboje  $\rho_b$ .

#### 1.1.4 Gaussov zakon za dielektrike

Električno polje koje je posljedica polarizacije medija možemo shvatiti kao električno polje vezanih naboja. Međutim da bi do polarizacije uopće došlo, potrebno je vanjsko električno polje koje će inducirati dipolne momente u mediju, kao što je objašnjeno u poglavljima (1.1.1) i (1.1.2). Kako bismo dobili sliku ukupnog električnog polja nakon polarizacije prvo moramo definirati naboje koji sudjeluju u generiranju električnih polja. Ukupna gustoća naboja je dakle:

$$\rho = \rho_b + \rho_f \quad (1.1.24)$$

---

<sup>5</sup>Negdje se još naziva i Greenov teorem i teorem o divergenciji

gdje je  $\rho_b$  vezani naboj iz poglavlja prethodnog poglavlja, a  $\rho_f$  ćemo nazvati *slobodni naboji* i oni opravdavaju polje koje nije posljedica polarizacije medija. Slobodni naboji mogu se sastojati od elektrona u vodičima, od iona u dielektričnom materijalu ili bilo kojih drugih nabijenih čestica koje nisu posljedica polarizacije medija. U slučaju kada imamo jednu gustoću naboja, resultantno električno polje računa se prema Gaussovom zakonu:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \quad (1.1.25)$$

Umetanjem izraza (1.1.24) i množenjem s  $\epsilon_0$  dobivamo:

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \rho_b + \rho_f \quad (1.1.26)$$

Prostornu gustoću naboja možemo zamijeniti definicijom (1.1.23):

$$\epsilon_0 \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{P} + \rho_f \quad (1.1.27)$$

Sada nam  $\vec{E}$  odgovara ukupnom polju s doprinosima od polarizacije. Rearanžiranjem (1.1.27) dobije se:

$$\vec{\nabla} \cdot (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \rho_f \quad (1.1.28)$$

Član u zagradi definiramo kao pomak električnog polja u materijalu  $\vec{D}$ :

$$\vec{D} \equiv \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.1.29)$$

Gaussov zakon za dielektrike iskazujemo preko pomaka električnog polja u materijalu:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_f \quad (1.1.30)$$

Dobili smo Gaussov zakon koji je izražen isključivo preko nezavisne varijable; i.e. slobodnih naboja. Polarizirani doprinosi sadržani su u pomaku električnog polja  $\vec{D}$ .

### 1.1.5 Linearni dielektrici: susceptibilnost, permitivnost i dielektrična konstanta

Vidjeli smo da je polarizacija posljedica izlaganja električnom polju. U većini slučajeva<sup>6</sup>, polarizacija je proporcionalna električnom polju na način:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (1.1.31)$$

gdje je  $\chi_e$  konstanta proporcionalnosti zapravo - *električna susceptibilnost* medija. Vrijednost  $\chi_e$  ovisi o mikroskopskoj strukturi materijala i vanjskim uvjetima (npr. temperatura). Materijali koji slijede jednadžbu (1.1.31) zovemo *linearni dielektrici*. Za linearne medije vrijedi:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + \epsilon_0 \chi_e \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} \quad (1.1.32)$$

što možemo zapisati kao:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.1.33)$$

Drugim riječima, pomak električnog polja u materijalu proporcionalan je električnom polju, a:

$$\epsilon \equiv \epsilon_0 (1 + \chi_e) \quad (1.1.34)$$

je nova konstanta koju zovemo *permitivnost* materijala. U vakuumu nema materije koja bi se mogla polarizirati pa je susceptibilnost u vakuumu 0, a permitivnost je jednaka  $\epsilon_0$ . Zato za  $\epsilon_0$  kažemo *perimitivnost praznog prostora* i ona iznosi  $8,85 \times 10^{-12} C^2 / N \cdot m^2$ . Dijeljenjem (1.1.34) s  $\epsilon_0$  dobivamo novu bezdimenzionalnu konstantu:

$$\epsilon_r \equiv 1 + \chi_e = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (1.1.35)$$

koju zovemo *relativna permitivnost*, ili *dielektrična konstanta* materijala. Vraćanjem (1.1.35) u (1.1.34), dielektrični pomak postaje:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} \quad (1.1.36)$$

---

<sup>6</sup>Kada električno polje  $\vec{E}$  nije preveliko



### 1.1.6 Dielektrik u vremenski ovisnom električnom polju – kompleksna dielektrična permitivnost i kompleksna vodljivost

Polarizacija  $\vec{P}$  inducirana statičkim (vremenski neovisnim) električnim poljem  $\vec{E}$  je u ravnoteži s poljem. Za slučaj vremenski ovisnih pobuda, ravnoteža polarizacije i pobude nije nužna. Općenito, postoji neko karakteristično vrijeme potrebno dipolima da "shvate" da je električno polje promijenilo smjer. Matematički, za kvazi-statičnu (vremenski sporu) pobudu, izrazi (1.1.31) i (1.1.33) prelaze u oblik[3]:

$$\vec{P}(t) = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}(t) \quad (1.1.37)$$

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E}(t) \quad (1.1.38)$$

Dok električno polje ovisi o vremenu kao:

$$\vec{E}^*(t) = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (1.1.39)$$

s amplitudom  $E_0$  i frekvencijom  $\omega = 2\pi f$ . Izvan kvazi-statičnog režima, električni pomak će kasniti u fazi za električnim poljem pa (1.1.38) dobiva fazni doprinos:

$$\vec{D}^*(t) = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (1.1.40)$$

gdje je  $\delta(\omega)$  razlika u fazi između električnog pomaka i električnog polja. Ubacivanjem (1.1.39) i (1.1.40) u (1.1.36) dobivamo izraz za kompleksnu frekventno ovisnu dielektričnu permitivnost:

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} e^{-i\delta(\omega)} \quad (1.1.41)$$

U prostoru frekvencija, električni pomak ovisi električnoj polju kao:

$$\vec{D}^*(\omega) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \vec{E}^*(\omega) \quad (1.1.42)$$

Koristeći *Eulerovu relaciju*, kompleksno potencijalski zapis kompleksne dielektrične permitivnosti možemo zapisati pomoću sinusa i kosinusa:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (1.1.43)$$

pri čemu je:

$$\epsilon'(\omega) = \frac{D_0(\omega)}{\epsilon_0 E_0(\omega)} \cos \delta(\omega) \quad (1.1.44)$$

$$\epsilon''(\omega) = \imath \frac{D_0(\omega)}{\epsilon_0 E_0(\omega)} \sin \delta(\omega) \quad (1.1.45)$$

Analogno, može se pokazati<sup>7</sup> da je kompleksna vodljivost dana kao:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) - \imath \sigma''(\omega) \quad (1.1.46)$$

pri čemu je:

$$\sigma'(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon''(\omega) \quad (1.1.47)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega \epsilon_0 \epsilon'(\omega) \quad (1.1.48)$$

### 1.1.7 Dielektrična disperzija i Maxwell-Wagner efekt

U prethodnom poglavlju definirali smo kompleksnu dielektričnu permitivnost i pokazali kako ona ovisi o frekvenciji. Spektar permitivnosti u rasponu frekvencija zovemo dielektrični spektar, a funkciju koja ga opisuje - *dielektrična disperzija*. Općenito, na određenim frekvencijama električnog polja odvijaju se različiti procesi u materijalu. Ti se procesi mogu podijeliti u četiri vrste: ionski, dipolni, atomski i elektronski. Pri čemu na frekvencijama u spektru radiovalova i mikrovalova prevladavaju relaksacije, redom ionska (kretanje iona ovisno o smjeru polja) i dipolna (rotacija dipola) relaksacija. U infracrvenom spektru dipoli i ioni više ne mogu pratiti frekvenciju promjene smjera pa u tu prevladavaju atomski procesi (preraspodjela naboja unutar atoma - zajedničko gibanje jezgre i elektronskog oblaka), dok na frekvencijama višim od vidljive svjetlosti jezgra atoma pretoma pa ovdje pričamo o elektronskim procesima. Posebno, na frekvencijama  $10^{12} Hz$  i  $10^{15} Hz$  događaju se redom atomske<sup>8</sup> i elektronske rezonancije (Slika 3).

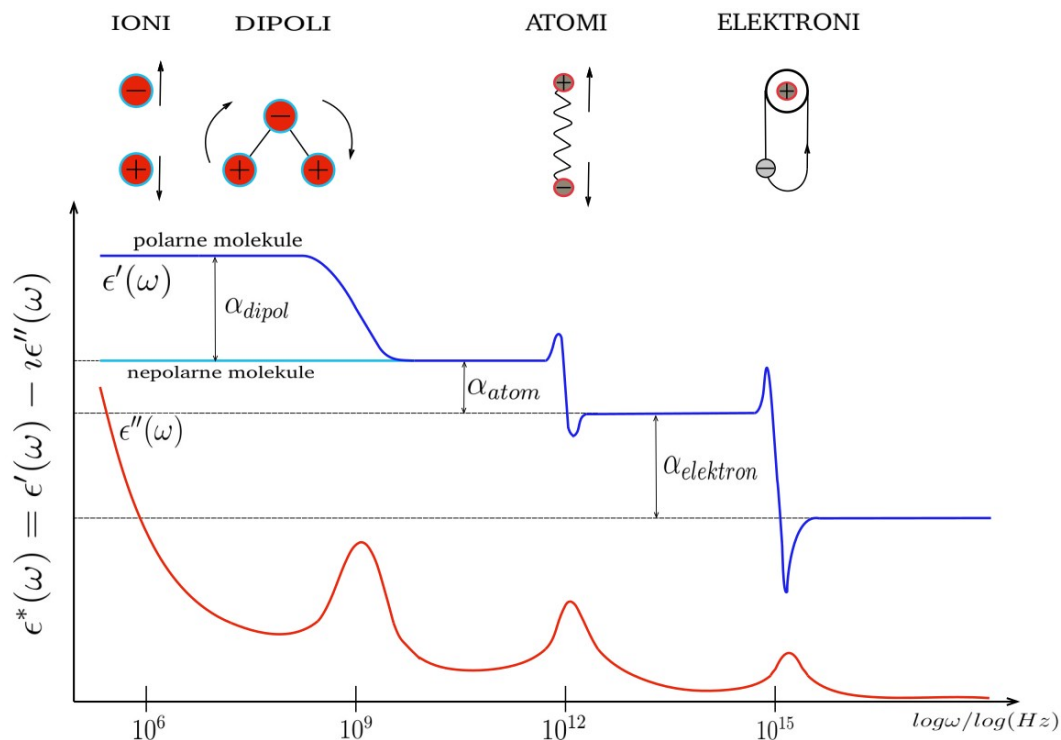
Veza između permitivnosti i polarizabilnosti dana je *Clausius-Mossotti relacijom*<sup>9</sup>[4]:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i n_i \alpha_i \quad (1.1.49)$$

<sup>7</sup>Izvod je dan u poglavlju 3.1

<sup>8</sup>Foton-fonon vezanje; rezonancija optičkog moda titranja fonona i EM pobude

<sup>9</sup>Vrijedi samo za kristalne strukture za koje vrijedi Lorentzovo lokalno polje:  $\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P}$



Slika 1.1.3: Dielektrični spekter, plavom linijom označen je realni dio dielektričnog spektra, na niskim frekvencijama imamo doprinos orijentacijske polarizacije kod polarnih molekula, svjetloplavom bojom je označen dielektrični spekter nepolarnih molekula - nema orijentacijske polarizacije; crvena linija označava imaginarni dio spektra.

Na frekvencijama  $> 10^{15} Hz$ , permitivnost teži u  $\epsilon_0$  za svaki materijal, matematički to se može iskazati:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon = \epsilon_0 \quad (1.1.50)$$

U kontekstu polarizabilnosti, imamo četiri različita slučaja. U području ionske i dipolne relaksacije prisutna je *orijentacijska polarizabilnost*, ovo je objašnjeno u poglavlju (1.1.2). *Deformacijska polarizabilnost* za atome i molekule bez permanentnih dipolnih momenata, polarizacija se postiže perturbiranjem lokalne raspodjele naboja (vidi poglavlja 1.1.1 i 1.1.2). U slučaju ionskih kristala (npr.  $NaCl$ ) imamo pomak pozitivnih ( $Na^+$ ) i negativnih ( $Cl^-$ ) iona. Taj pomak je ekvivalentan induciranom makroskopskom dipolnom momentu - efektivno dobivamo polarizaciju ionskog kristala. *Granična polarizacija*<sup>10</sup> nastaje na granici dielektrične čestice (atom ili molekula) i tekućeg vodljivog medija u kojem se nalazi (ionska tekućina ili elektrolitska otopina). Suspendirani dielektrik će u vodljivoj otopini pod utjecajem električnog

<sup>10</sup>Možda bi ovdje bolji prijevod bio *polarizacija na granici sredstva*, izvorno engleski je *interfacial polarization*.

polja predstavljati prepreku gibanju iona. To će uzrokovati gomilanje iona na jednoj strani suspendirane čestice i posljedično, gomilanje protuiona na drugoj strani. Time smo efektivno dobili dipol u otopini. Razmotrimo tu tvrdnju malo rigoroznije.

Pretpostavimo makroskopski uniforman dielektrik u elektrolitskoj otopini između dvije elektrode koji perturbiramo sinusoidalnom EM pobudom. To nije ništa drugo nego elektrolitski kondenzator s paralelnim pločama i umetnutim dielektrikom na izmjeničnom naponu. Polje će uzrokovati usmjereno gibanje iona (ionsku struju) između ploča, koja je proporcionalna kompleksnoj vodljivosti  $\sigma^*$  materijala.

$$\mathcal{I} = S\sigma^* \frac{V}{d} \quad (1.1.51)$$

gdje je  $V$  razlika potencijala između ploča, a  $\sigma^*S/d$  definira električnu admitanciju ( $Y \equiv \mathcal{I}/V$ ). Admitanciju možemo izraziti rastavljanjem kompleksne vodljivosti na realnu i imaginarnu komponentu:

$$Y = \sigma^* \frac{S}{d} = \sigma \frac{S}{d} + i\omega\epsilon \frac{S}{d} \quad (1.1.52)$$

odnosno:

$$Y = G + i\omega C \quad (1.1.53)$$

gdje su sada  $G$  konduktancija i  $C$  kapacitet kondenzatora. Dodajmo sada u naš sustav još jedan dielektrik debljine  $d_2$  na način da složimo "sendvič" dva dielektrika (Slika 1.1.4), vrijedi:  $d_2 = d - d_1$ .

Razlika potencijala na kondenzatoru je sada:

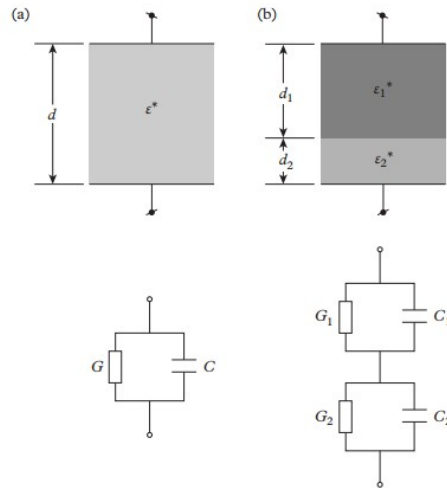
$$V = \frac{\mathcal{I}}{S\sigma_1^*/d_1} + \frac{\mathcal{I}}{S\sigma_2^*/d_2} \equiv \frac{\mathcal{I}}{G_1 + i\omega C_1} + \frac{\mathcal{I}}{G_2 + i\omega C_2} \quad (1.1.54)$$

Izjednačavanjem (1.1.52) i (1.1.54) i rješavanjem za  $\sigma^*$  dobivamo funkciju kompleksne vodljivosti:

$$\sigma^* = \left( \frac{d_1/d}{\sigma_1 + i\omega\epsilon_1\epsilon_0} + \frac{d_2/d}{\sigma_2 + i\omega\epsilon_2\epsilon_0} \right)^{-1} \quad (1.1.55)$$

Preslagivanjem desne strane u jednadžbi (1.1.55) dobije se:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{(\sigma_1 + i\omega\epsilon_1)(\sigma_2 + i\omega\epsilon_2)}{\sigma_1/d_2 + \sigma_2/d_1} \frac{1}{1 + i\omega \frac{d_1\epsilon_2 + d_2\epsilon_1}{d_1\sigma_2 + d_2\sigma_1}} \quad (1.1.56)$$



Slika 1.1.4: Jedan dielektrik između ploča i pripadna zamjenska shema dolje (a); blok dva dielektrika i pripadna zamjenska shema (b)[3]

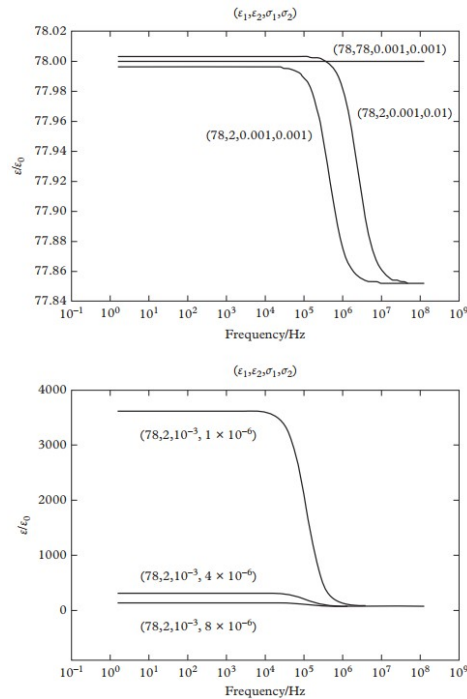
Da bismo dobili kompleksnu dielektričnu funkciju  $\epsilon^*$  iz kompleksne vodljivosti  $\sigma^*$  izraz (1.1.56) dijelimo s  $i\omega\epsilon_0$ :

$$\epsilon^*(\omega) = \frac{\epsilon_1\epsilon_2d}{\epsilon_1d_2 + \epsilon_2d_1} + \frac{\frac{\epsilon_1\sigma_2^2d_1d + \epsilon_2\sigma_1^2d_2d}{\sigma_1d_2 + \sigma_2d_1} - \frac{\epsilon_1\epsilon_2d}{\epsilon_1d_2 + \epsilon_2d_1}}{1 + i\omega\tau} - i\frac{\frac{\sigma_1\sigma_2d}{\sigma_1d_2 + \sigma_2d_1}}{\omega\epsilon_0} \quad (1.1.57)$$

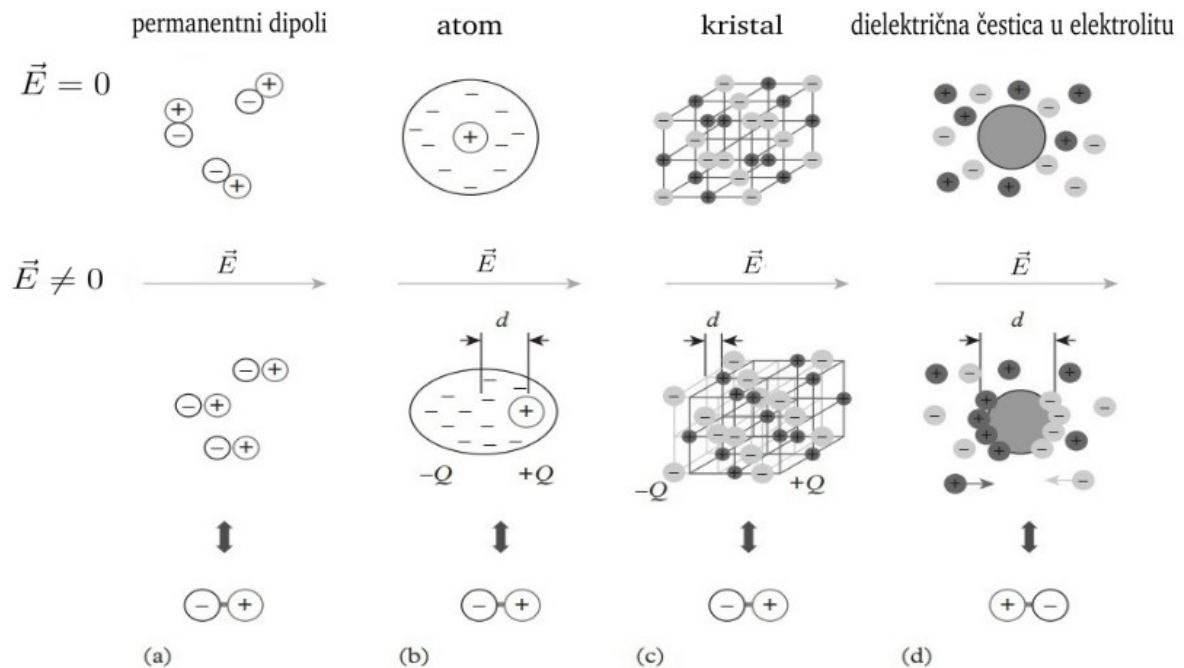
Dobili smo kompleksnu dielektričnu funkciju za slučaj dva materijala u elektrolitskoj otopini između paralelnih ploča. Na slici 1.1.5 prikazana je numerička simulacija spektra permitivnosti i vodljivosti za takav sustav. Možemo primijetiti da nema disperzije za slučaj kada su permitivnosti i vodljivosti oba materijala jednake, i.e. relativna permitivnost sustava ne mijenja se s frekvencijom; za slučaj kada su materijali jednake vodljivosti ali različite permitivnosti vidljiva je blaga dielektrična disperzija (pad od  $\approx 0,15$  za 8 redova veličina veću frekvenciju). Za slučaj kada oba materijala imaju nisku vodljivost, neovisno o relativnim iznosima permitivnosti primijećena je velika dielektrična disperzija.

Na slici 1.1.6 ilustrirane su sve navedene vrste polarizacije.

Utjecaj električnog polja na dielektrik u elektrolitskoj otopini je takav da akumulira vezane ione na granici dielektrika i otopine i protuione na suprotnoj strani dielektrika; time smo efektivno dobili dipolni moment. Ovaj efekt se zove *Maxwell-Wagner polarizacija*.



Slika 1.1.5: Numeričke simulacije prema jednačbi (1.42) spektra permitivnosti i vodljivosti za dvoslojni dielektrik s debljinama  $d_1 = 1\text{mm}$  i  $d_2 = 10\text{nm}$ , vrijednosti zadanih karakterističnih permitivnosti i vodljivosti su prikazane u zagradama u redu  $(\epsilon_1, \epsilon_2, \sigma_1, \sigma_2)$  [3]



Slika 1.1.6: Utjecaj električnog polja na: dipole (a), atom(b); kristal (c) i formiranje polarizacije na granici dielektrika i elektrolita (d) [3]

### 1.1.8 Dielektrična relaksacija – Debyeov model

Spomenuli smo u prethodnim poglavljima relaksacijsko vrijeme, odnosno vrijeme potrebno da se dipolni moment ugasi/upali ili reorijentira u smjeru električnog polja (u slučaju permanentnih dipola). Kako bismo uveli relaksacijsko vrijeme, poći ćemo od sljedeće pretpostavke: ako u trenutku  $t_0 + dt$  nakon isključivanja električnog polja postoji dipolni moment u nekoj nepolarnoj molekuli (nema permanentnog dipolnog momenta), tada je vrijeme potrebno da taj dipolni moment nestane proporcionalno iznosu polarizacije koja je bila u trenutku  $t_0$ . Matematički, to znači da:

$$\dot{\vec{P}}(t) = -\frac{1}{\tau}\vec{P}(t_0) \quad (1.1.58)$$

gdje je  $\tau$  vremenska konstanta, odnosno *relaksacijsko vrijeme*. Izraz (1.1.58) je linearna diferencijalna jednačba 1. reda, čije je rješenje:

$$\vec{P}(t) = e^{-\frac{t}{\tau}}\vec{P}(t_0) \quad (1.1.59)$$

Sada smo u poziciji definirati relaksacijsku funkciju [5]:

$$\phi(t) \equiv \frac{\vec{P}(t)}{\vec{P}(t_0)} \quad (1.1.60)$$

Pomak električnog polja u vremenski promjenjivom električnom može se zapisati na sljedeći način [6]:

$$\vec{D}(t) = \epsilon_0[\epsilon_h\vec{E}(t) + \int_{-\infty}^t \dot{\Phi}(t')\vec{E}(t-t')dt'] = \epsilon_0\epsilon_h\vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (1.1.61)$$

pri čemu je:

$$\Phi(t) = (\epsilon_l - \epsilon_h)(1 - \phi(t)) \quad (1.1.62)$$

dielektrična odzivna funkcija, i:

$$\epsilon_l \equiv \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon \quad (1.1.63)$$

$$\epsilon_h \equiv \lim_{\omega \rightarrow \omega'} \epsilon \quad (1.1.64)$$

Veza između kompleksne dielektrične permitivnosti (1.1.43) i relaksacijske funkcije dana je preko Laplaceove transformacije:

$$\frac{\epsilon^*(\omega) - \epsilon_h}{\epsilon_l - \epsilon_h} = \hat{L}\left[-\frac{d}{dt}\phi(t)\right] \quad (1.1.65)$$

Laplacev operator transformacije:

$$\hat{L}[f(t)] = \int_0^{\infty} e^{-(x+i\omega)t} dt \quad (1.1.66)$$

Rezultat (1.1.65) je prilično bitan, iz njega naime vidimo da kada mjerimo dielektrični odziv kao funkciju frekvencije - dobivamo dielektričnu disperziju; s druge strane, ako mjerimo dielektrični odziv u ovisnosti o vremenu - povratnu informaciju interpretiramo kao vrijeme relaksacije.

Za slučaj jednostavne potencijske polarizacijske funkcije oblika:

$$\phi(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.1.67)$$

i uvrštavanjem u (1.1.65) dobivamo:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + i\omega\tau} \quad (1.1.68)$$

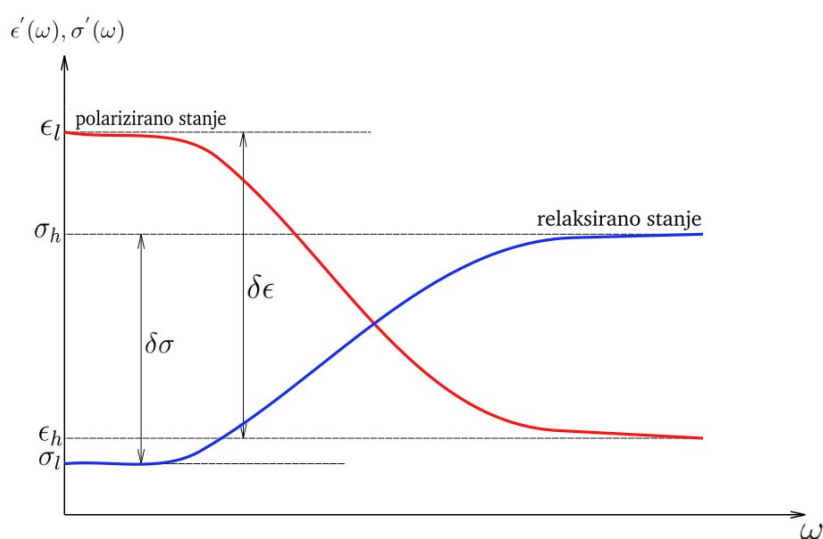
Debyevu relaksacijsku funkciju s pripadnim komponentama:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.1.69)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_l - \epsilon_h\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (1.1.70)$$

Vidimo da se kompleksna dielektrična funkcija mijenja s frekvencijom na način  $\epsilon^* \propto \omega^{-1}$ , time smo potvrdili tvrdnju da orijentacija dipola na višim frekvencijama pobude ne može pratiti promjene u smjeru električnog polja. Na nižim frekvencijama pobude imamo korelaciju u orijentaciji dipola, na višim frekvencijama ta orijentacija je nasumična, odnosno imamo prijelaz iz polariziranog stanja u relaksirano stanje. S druge strane, vodljivost dielektrika raste s frekvencijom zbog razdvajanja dipola i električnog polja, što za posljedicu ima manje gubitke u energiji prilikom gibanja iona kroz polje, i.e. sustav je manje disipativan (Slika 1.1.7) .





Slika 1.1.7: Realni dio kompleksne dielektrične funkcije u Debyevom modelu (crveno) sa pripadnim limesima  $\epsilon_l$  i  $\epsilon_h$ ; realni dio kompleksne vodljivosti u Debyevom modelu (plavo) i pripadni limesi  $\sigma_l, \sigma_h$

Debyeov model dielektrične relaksacije dobro objašnjava dielektričnu disperziju, međutim, u većini slučajeva ne opravdava eksperimentalne rezultate.

### 1.1.9 Dielektrična relaksacija – Havriliak-Negami i izvedeni fenomenološki modeli

Eksperimentalno utvrđene dielektrične relaksacije često pokazuju određenu asimetriju i veću širinu vrhova u imaginarnom dijelu kompleksne dielektrične funkcije, nego što to predviđa Debyeov model dielektrične relaksacije. Iz tog razloga razvijeni su fenomenološki modeli koji nisu bazirani na potencijalnoj relaksacijskoj funkciji (1.1.67). Polazni takav model, iz koje se kasnije izvedu ostali modeli, je Havriliak-Negami model dielektrične relaksacije:

$$\phi(t) = e^{-\left(\frac{t}{\tau_{KWW}}\right)^{\beta_{KWW}}} \quad (1.1.71)$$

gdje je indeks  $KWW$  kritični eksponent iz *Kohlrausch-Williams-Wattsovog zakona* koji određuje asimetriju oko relaksacijskog vremena u imaginarnom dijelu kompleksne dielektrične permitivnosti  $\epsilon'$ . U prostoru frekvencija, relaksacijska funkcija izgleda kao [7][8]:

$$\Phi^*(\omega) = \frac{1}{[1 + (i\omega_{HN})^\alpha]^\beta}, \quad 0 < \alpha, \alpha\beta \leq 1 \quad (1.1.72)$$

iz čega slijedi Havriliak-Negami kompleksna dielektrična permitivnost:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad 0 < \alpha, \alpha\beta \leq 1 \quad (1.1.73)$$

Primjetimo da se za slučaj  $\beta_{KWW} = 1$  Havriliak-Negami relaksacijska funkcija (1.1.71) svede na Debyevu (1.1.67). Analogno, za slučaj kada su kritični eksponenti  $\alpha$  i  $\beta = 1$ , kompleksna dielektrična permitivnost u Havriliak-Negami modelu postaje ona u Debyevom početnom modelu (1.1.68). Na isti način dolazimo do još dva fenomenološka modela dielektrične relaksacije. Za slučaj kada je  $\alpha = 1$  i  $\beta \neq 1$  dobivamo *Cole-Davidson funkciju* [9]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{(1 + i\omega\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (1.1.74)$$

dok  $\alpha \neq 1$  i  $\beta = 1$  daju *Cole-Cole funkciju* (ili *CC funkciju*) [10]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_h + \frac{\epsilon_l - \epsilon_h}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}, \quad 0 < \alpha \leq 1 \quad (1.1.75)$$

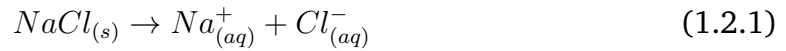
Premda postoje različiti modeli, oni su svi fenomenološki u suštini i opisani empirijski određenim kritičnim eksponentima. Nedostaje potpuni fizikalni opis pojave asimetričnog dielektričnog odziva. U ovom radu korišten je Cole-Cole model, odnosno naša mjerenja prilagođena su na CC funkciju. O tome će više riječi biti u drugom poglavlju.

## 1.2 O elektrolitskim otopinama

Elektrolitske otopine su vodljive otopine nastale disocijacijom otopljene tvari u polar-  
nom otapalu (e.g. u vodi). Otopljena tvar može i ne mora<sup>11</sup> biti ionskog karaktera. U  
slučaju otapanja ionskog kristala (e.g. soli), vodljivost proizlazi iz ionske prirode ve-  
zanja atoma u kristalu čijom disocijacijom dobivamo razvezane (slobodne) ione koji  
prenose energiju unutar zadane razlike potencijala. Ovisno o stupnju (intenzitetu)  
ionizacije, dijelimo ih na jake i slabe; gdje je otopljena tvar u jakim elektrolitima  
potpuno disocirana (svi ioni iz kristala su slobodni), dok je u slabim elektrolitima

<sup>11</sup>Primjer je recimo otapanje plina ugljikovog dioksida  $CO_2$  u vodi

otopljena tvar samo parcijalno disocirana. Sve soli su jaki elektroliti [11]. Tipičan primjer jake elektrolitske otopine je  $NaCl$ :



Zbog dugodosežnog karaktera elektrostatske interakcije, ioni nisu nasumično raspodjeljeni u otopini. Svaki ion će oko sebe privući oblak protuiona raspodijeljenih na takav način da je cijeli sustav (ion + oblak protuiona) električki neutralan. Ekstrapolacija ove tvrdnje znači da je cijela otopina električki neutralna.

### 1.2.1 Bjerrumova duljina

Potencijal iona  $z_i e$  na udaljenosti  $r = |\vec{r}|$  dan je *Coulombovim zakonom*:

$$\psi(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{z_i e}{r} \quad (1.2.2)$$

pri čemu je  $e$  apsolutna vrijednost elementarnog naboja, a  $z_i$  određuje vrstu iona, drugim riječima,  $z_i$  je funkcija predznaka:

$$z_i = \text{sgn}(z_i) |z_i| \quad (1.2.3)$$

Dodajmo sada u naš sustav drugi ion  $z_j$  na udaljenost  $r$  od prvog iona. Elektrostatska energija drugog iona u polju prvog iona glasi:

$$u_{ij}(\vec{r}) = e z_{ij} \psi(\vec{r}) \quad (1.2.4)$$

Ubacimo sada izraz za potencijal jednog naboja (1.2.2) u energiju interakcije (1.2.4), slijedi:

$$u_{ij}(\vec{r}) = \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{1}{r} \quad (1.2.5)$$

Dobili smo izraz za elektrostatsku energiju ionskog para  $z_i e$  i  $z_j e$  na udaljenosti  $r$ . Vidimo da intenzitet interakcije ovisi o dielektričnoj konstanti i valenciji iona u sustavu. Mjera intenziteta elektrostatske interakcije izražena je *Bjerrumovom duljinom*, koju definiramo kao [12]:

$$l_B \equiv \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T} \quad (1.2.6)$$

*Bjerrumova duljina* je duljina na kojoj je elektrostatska energija ionskog para jednaka je termalnoj energiji  $k_B T$ . Za ione na udaljenosti  $r < l_B$ , prevladava ionska interakcija; dok na udaljenostima  $r > l_B$  ionska interakcija trne sa  $1/r$ . Pokazali smo da raspodjela iona u otopini nije nasumična, već su ioni u otopini korelirani *Bjerrumovom duljinom*  $l_B$ .

### 1.2.2 Poisson-Boltzmannova jednađžba

Električni potencijal oko određenog iona u otopini određen je koreliranom raspodjelom iona u sustavu. Električni potencijal u svakoj točki prostora  $\vec{r}$  može se zapisati preko Poissonove jednađžbe:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon_0 \epsilon} \quad (1.2.7)$$

pri čemu je  $\rho(\vec{r})$  lokalna gustoća naboja od iona na udaljenosti  $\vec{r}$ . Ukupna gustoća naboja od iona na udaljenosti  $r$  dana je s:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i e z_i n_i(\vec{r}) \quad (1.2.8)$$

gdje je  $n_i(\vec{r})$  prostorna raspodjela iona  $i$  na udaljenosti  $\vec{r}$  i opisana je Boltzmannovom raspodjelom:

$$n_i(\vec{r}) = n_{i_0} e^{-\frac{e z_i \psi(\vec{r})}{k_B T}} \quad (1.2.9)$$

pri čemu je  $n_{i_0}$  prosječna gustoća iona. Kombiniranjem izraza (1.2.9) s (1.2.8) i (1.2.7), dobivamo Poisson-Boltzmannovu jednađžbu:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i n_{i_0} e^{-\frac{e z_i \psi(\vec{r})}{k_B T}} \quad (1.2.10)$$

### 1.2.3 Linearizacija Poisson-Boltzmannove jednađžbe – Debye-Hückelova teorija

U režimu slabih interakcija iona u otopini, i.e.  $e z_i \psi \ll k_B T$ , eksponent u Maxwell-Boltzmannovoj jednađžbi (1.2.10) možemo razviti u red:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\epsilon_0 \epsilon} \sum_i z_i n_{i_0} [1 - \frac{e z_i}{k_B T} \psi(\vec{r}) + \dots] \quad (1.2.11)$$

Istovremeno, otopina kao cjelina je električki neutralna, odnosno:

$$\sum_i n_{i0} z_i = 0 \quad (1.2.12)$$

čime prvi član u razvoju nestaje. Dodatnim odbacivanjem viših članova razvoja, odnosno ostavljanjem samo linearnog člana, dobivamo:

$$\nabla^2 \psi(\vec{r}) = \kappa^2 \psi(\vec{r}) \quad (1.2.13)$$

gdje je [12]:

$$\kappa^2 \equiv \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_{i0} \quad (1.2.14)$$

Izraz (1.2.13) je linearizirana Maxwell-Boltzmannova jednačba, koja se još zove i *Debye-Hückelova jednačba*. S obzirom da su ionski oblaci u prosjeku sferno simetrični, Debye-Hückelovu jednačbu možemo raspisati kao:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d\psi}{dr} \right) = \kappa^2 \psi \quad (1.2.15)$$

Rješenje gornje jednačbe glasi:

$$\psi(r) = \frac{z_i e}{4\pi \epsilon_0 \epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} \quad (1.2.16)$$

To je Debye-Hückelov potencijal<sup>12</sup> i iz njega vidimo da je na udaljenostima većim od  $\kappa^{-1}$  potencijal kulonskog karaktera, dok je za udaljenosti manje od  $\kappa^{-1}$  zanemariv. Dakle, posljedica koreliranosti ionske raspodjele je takva da smanji dugodosežnost kulonskog potencijala kojeg uzrokuje svaki od iona u sustavu. Duljinu zasjenjenja kulonskog potencijala zovemo *Debyeva duljina* [11]:

$$\xi_D \equiv \kappa^{-1} \quad (1.2.17)$$

Uvrštavanjem (1.2.14) u gornji izraz, dobivamo:

$$\xi_D = \left( \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon k_B T} \sum_i z_i n_{i0} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (1.2.18)$$

---

<sup>12</sup>Ponegdje se još koristi i naziv Yukawin potencijal

i daljnjim uvrštavanjem Bjerrumove duljine (1.2.6), slijedi:

$$\xi_D = (4\pi l_B \sum_i z_i^2 n_{i0})^{-\frac{1}{2}} \quad (1.2.19)$$

iz čega slijedi:

$$\xi_D \propto \frac{1}{\sqrt{l_B}} \quad (1.2.20)$$

Dakle, Debyeova duljina je obrnuto proporcionalna korijenu Bjerrumove duljine za zadanu koncentraciju elektrolitske otopine.

#### 1.2.4 Vodljivost elektrolitskih otopina i Kohlrasuchov zakon

Debye-Hückelova teorija opisuje ione u otopini u stacionarnom režimu, i.e. mirovanju. Uključivanjem razlike potencijala preko otopine, dobivamo kolektivno gibanje iona pod utjecajem električnog polja. Tada više nismo u stacionarnom režimu. U ovom poglavlju promatrat ćemo elektrolitsku otopinu u dinamičkoj granici.

Vodljivost otopine  $G$  može se povezati s otporom  $R$  na način  $G = 1/R$ , odnosno: veća vodljivost = manji otpor. Općenito, otpor mjerenog uzorka je veći što je duljina uzorka veća, a manji što je manja površina uzorka okomita na gibanje struje. Matematički:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (1.2.21)$$

Konstanta proporcionalnosti  $\rho$  u izrazu (1.2.21) je specifični otpor materijala, a parametri  $l$  i  $A$  definiraju konstantu ćelije:

$$C \equiv \frac{l}{A} \quad (1.2.22)$$

Specifična vodljivost  $\sigma$  povezana je sa specifičnim otporom:  $\sigma = 1/\rho$ . Uvrštavanjem u (1.2.21), dobivamo:

$$\sigma = \frac{l}{RA} = \frac{C}{R} \quad (1.2.23)$$

S obzirom da su nosioci struje u elektrolitskim otopinama disocirani ioni, logično je pretpostaviti da će vodljivost elektrolitskih otopina ovisiti o koncentraciji disociranih

iona. Definiramo molarnu vodljivost kao:

$$\Lambda_m = \frac{\sigma}{c} \quad (1.2.24)$$

gdje je  $c$  molarna koncentracija disociranih iona u otopini. Kada bi specifična vodljivost  $\sigma$  ovisila o koncentraciji  $c$  imali bismo molarnu vodljivost koja ne ovisi o koncentraciji iona u otopini. To je zbog toga što koncentracija iona ne mora nužno biti proporcionalna broju iona u otopini - ioni međusobno interagiraju pa vodljivost elektrolitske otopine nije nužno proporcionalna broju disociranih iona [13]:

$$\Lambda_m^\circ = \Lambda_m - \mathcal{K}\sqrt{c} \quad (1.2.25)$$

gdje je  $\Lambda_m^\circ$  granična molarna vodljivost. Izraz (1.2.25) je *Kohlrauschov zakon* i govori o molarnoj vodljivosti elektrolitskih otopina na niskim koncentracijama, i.e. na niskim koncentracijama molarna vodljivost ovisi o koncentraciji kao  $\Lambda_m \propto \sqrt{c}$ . Kohlrausch je dodatno pokazao da se granična molarna vodljivost  $\Lambda_m^\circ$  može iskazati kao linearna kombinacija doprinosa svih konstituirajućih iona. Drugim riječima, ako je granična molarna vodljivost kationa  $\lambda_+$  i aniona  $\lambda_-$ , te istih ima u iznosima  $v_+$  i  $v_-$  po formuli elektrolita, tada je granična molarna vodljivost dana s:

$$\Lambda_m^\circ = v_+\lambda_+ + v_-\lambda_- \quad (1.2.26)$$

Gornji izraz je tzv. *zakon o neovisnom gibanju iona* i možemo ga shvatiti kao da se ioni ponašaju neovisno jedni o drugima u granici nulte koncentracije. Zakon se dodatno koristi za predviđanje granične molarne vodljivosti potpuno disociranih spojeva.

### 1.3 O difuziji

Gibanje iona u otopini pod utjecajem vanjskog električnog polja nije linearno. Zbog sudara s molekulama vode koje nisu "impresionirane" vanjskim električnim poljem, te različitih mobilnosti različitih iona i molekula otapala, imamo sudaranje iona s molekulama i dodatne međuionske interakcije kulonske prirode prilikom gibanja iona kroz otopinu. Takvo gibanje zovemo difuzija. U ovom poglavlju ćemo dati opis gibanja iona u otopini pod utjecajem vanjskog električnog polja iz termodinamičke

perspektive.

Zamislamo sustav na konstantnoj temperaturi i konstantnom tlaku. U takvom sustavu promjena energije po molu čestica kada se čestice pomaknu s mjesta potencijala  $\mu$  na  $\mu + d\mu$  dana je s:

$$\delta\epsilon = dw = d\mu \quad (1.3.27)$$

Dodatno, ako je sustav autonoman i potencijal je jednak do na ravninu uzorka (mijenja se samo u jednom smjeru), pišemo:

$$dw = d\mu = \left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{p,T} dx \quad (1.3.28)$$

Istovremeno, promjenu energije, odnosno ukupni rad, možemo zapisati preko sile:

$$\mathcal{F} = -\left(\frac{\partial\mu}{\partial x}\right)_{p,T} dx \quad (1.3.29)$$

Izraz (1.3.28) možemo tumačiti kao silu koja je posljedica gradijenta kemijskog potencijala. No, treba imati na umu da je "sila" samo rezultat tumačenja izraza, gibanja čestica pod gradijentom kemijskog potencijala uistinu postoji, no ono ne mora biti rezultat djelovanja sile, već jednostavna posljedica drugog zakona termodinamike i tendencije povećanja entropije. U tom kontekstu, gradijent kemijskog potencijala zvati ću "pseudosilom"  $\mathcal{F}$ .

### 1.3.1 Fickov prvi zakon difuzije i Einsteinova relacija

Kao što smo pokazali u prethodnom poglavlju, gibanje iona u otopini može biti posljedica gradijenta kemijskog potencijala kojeg smo interpretirali kao silu, ali može biti i posljedica neke stvarne sile, e.g. električna sila. Očito, gibanje iona može se povezati s tokom iona  $\mathcal{J}$ , a kemijski potencijal s koncentracijom, i.e. gradijent kemijskog potencijala je proporcionalan gradijentu koncentracije disociranih iona u otopini<sup>13</sup>. Driftna brzina iona  $v_d$  postaje konstantna za slučaj kada se pseudosila  $\mathcal{F}$  izjednači s trenjem od viskoznosti otopine  $\eta$  (1. Newtonov zakon). S obzirom da je driftna brzina iona proporcionalna pseudosili, možemo pisati:  $v_d \propto \mathcal{F}$ . Također, tok iona je proporcionalan driftnoj brzini, a pseudosila prema (1.3.28) je proporcionalna gradi-

<sup>13</sup>Pod pretpostavkom da su svi disocirani ioni aktivni, potpuni izraz pseudosile je:  $\mathcal{F} = -\frac{RT}{c} \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{p,T}$



jentu kemijskog potencijala, odnosno koncentracijskom gradijentu  $dc/dx$ . Ovu seriju proporcionalnosti možemo iskazati malo preglednije u matematičkom obliku:

$$\mathcal{J} \propto v_d \propto \mathcal{F} \propto \frac{dc}{dx} \quad (1.3.30)$$

Drugim riječima, tok iona je proporcionalan gradijentu koncentracije. To je upravo prvi Fickov zakon difuzije, koji još iskazujemo u obliku:

$$\mathcal{J} = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.3.31)$$

pri čemu smo uveli novu konstantu proporcionalnosti  $D$ , odnosno *difuzijsku konstantu*. Veza ionskog toka i driftne brzine iona dana je s:

$$\mathcal{J} = v_d c \quad (1.3.32)$$

Uvrštavanjem u (1.3.30), dobivamo:

$$v_d c = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.3.33)$$

ili izraženo preko (pseudo)sile  $\mathcal{F}$ :

$$v_d = -\frac{D}{c} \frac{dc}{dx} = \frac{D}{RT} \mathcal{F} \quad (1.3.34)$$

Vidimo iz izraza (1.3.33) da, ako znamo silu koja tjera ione na gibanje i znamo difuzijsku konstantu, možemo izračunati driftnu brzinu iona u datom sustavu. Za poseban slučaj iona u električnom polju, i.e. kada znamo silu kojom polje "tjera" ione, znamo i brzinu iona, možemo definirati difuzijsku konstantu preko mobilnosti iona. Izrazi za brzinu iona u električnom polju i silu na isti ion, dani su redom:

$$|\vec{v}_d| = u |\vec{E}| \quad (1.3.35)$$

$$|\vec{\mathcal{F}}| = ze |\vec{E}| \quad (1.3.36)$$

gdje je  $u$  mobilnost određenih iona. Uvrštavanjem izraza (1.3.34) i (1.3.35) u (1.3.33) dobivamo:

$$u = \frac{zFD}{RT} \quad (1.3.37)$$

gdje je  $F$  Faradayeva konstanta ( $F = N_A e$ ). Množenjem izraza (1.3.36) s  $RT/zF$  dobivamo *Einsteinovu relaciju* koja povezuje difuzijsku konstantu s ionskom mobilnošću:

$$D = \frac{uRT}{zF} \quad (1.3.38)$$

Uvrštavanjem uobičajenih vrijednosti za mobilnost iona u vodi ( $u = 5 \times 10^8 m^2 s^{-1} V^{-1}$ ) dobivamo za difuzijsku konstantu na temperaturi od 25° C [11]:

$$D = 1 \times 10^{-9} m^2 s^{-1} \quad (1.3.39)$$

što je upravo difuzijska konstanta za male ione u disocirane u vodi.

### 1.3.2 Nernst-Einsteinova i Stokes-Einsteinova jednažba

Einsteinova relacija povezuje difuzijsku konstantu  $D$  i mobilnost iona  $u$ . Istu možemo iskoristiti kako bi povezali difuzijsku konstantu s molarnom vodljivošću elektrolitske otopine u kojoj ioni difundiraju. Molarna vodljivost iona dana je s:

$$\lambda = zuF = \frac{z^2 DF^2}{RT} \quad (1.3.40)$$

za svaki ion. Uzimajući u obzir zakon o neovisnosti gibanja iona (1.2.26), dobivamo graničnu molarnu vodljivost:

$$\Lambda_m^\circ = \frac{F^2}{RT} (v_+ z_+^2 D_+ + v_- z_-^2 D_-) \quad (1.3.41)$$

Gornji izraz je *Nernst-Einsteinova jednažba* i koristi se kod određivanja ionskih difuzijskih koeficijenata iz mjerenih vodljivosti ili za predviđanje vodljivosti iz ionske difuzije.

Uvrštavanjem izraza za mobilnost iona u prisutnosti sile trenja ( $u = ze/f$ ), pri čemu

je  $f$  konstanta proporcionalnosti između sile trenja i driftne brzine, odnosno:

$$\mathcal{F}' = f v_d \quad (1.3.42)$$

u izraz za difuzijsku konstantu (1.3.38), dobivamo *Stokes-Einsteinovu* jednažbu:

$$D = \frac{kT}{f} \quad (1.3.43)$$

koja povezuje difuzijsku konstantu i mobilnost iona u prisutnosti sile trenja. Dodatno, ako je sila trenja opisana Stokesovim zakonom ( $f = 6\pi\eta a$ ), tada dobivamo poseban slučaj Stokes-Einsteinove jednažbe:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta a} \quad (1.3.44)$$

gdje je  $a$  radijus čestice koja difundira u mediju. Vidimo da Stokes-Einsteinova difuzijska jednažba ne obuhvaća naboj čestica, drugim riječima difundiranje neutralnih čestica u viskoznom sredstvu može se opisati Stokes-Einsteinovom difuzijskom jednažbom. Također, Stokes-Einstein jednažba koristi se kod određivanja difuzijske konstante preko mjerenja viskoznosti medija.

### 1.3.3 Fickov drugi zakon difuzije – (poopćena) jednažba difuzije

Do sada smo razmatrali autonomne sustave disociranih iona u otopini, i.e. difuzija iona nije ovisila o vremenu. U ovom poglavlju fokusirat ćemo se na neautonomne sustave, odnosno vremenski ovisne difuzijske procese. Konkretno, zanima nas promjena koncentracije  $c$  u vremenu, kao rezultat difundiranja čestica u mediju.

Zamislimo pravokutnu kutiju dimenzija  $A \times L$  napunjenu elektrolitskom otopinom. Postavimo u tu kutiju okomito na smjer prostiranja stranice  $L$  dva zastora istih dimenzija  $A$  na položaje  $x$  i  $x + l$ . Neka je koncentracija iona u ravnini na položaju  $x$  u trenutku  $t$  jednaka  $c$ . Količina iona koja u vremenu udari u zastor jednaka je umnošku toka iona i površine zastora ( $\mathcal{J}A$ ), vremenski priljev iona u prostoru između zastora (volumena  $A \times l$ ) je:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\mathcal{J}A}{Al} = \frac{\mathcal{J}}{l} \quad (1.3.45)$$

S druge strane imamo odljev iona kroz drugi zastor na položaju  $x + l$ . Označimo taj tok iona s  $\mathcal{J}'$ , imamo dakle:

$$\frac{dc}{dt} = -\frac{\mathcal{J}' A}{Al} = -\frac{\mathcal{J}'}{l} \quad (1.3.46)$$

Ukupna promjena koncentracije unutar dva zastora je dakle:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\mathcal{J} - \mathcal{J}'}{l} \quad (1.3.47)$$

Vidimo da je tok kroz svaki zastor proporcionalan gradijentu koncentracije na određenom zastoru. Ubacivanjem prvog Fickovog zakona, dobivamo:

$$\mathcal{J} - \mathcal{J}' = -D \frac{dc}{dx} + D \frac{dc'}{dx} = Dl \left( \frac{d^2c}{dx^2} \right) \quad (1.3.48)$$

Odnosno, nakon dijeljenja s  $l$ :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (1.3.49)$$

Dobili smo difuzijsku jednadžbu, ili *Fickov drugi zakon difuzije*, odnosno vezu između vremenske promjene koncentracije u nekoj točki prostora i prostorne promjene koncentracije u istoj točki. Vremenska promjena koncentracije povezana je s drugom derivacijom koncentracije po prostoru (zakrivljenost). Ako se koncentracija naglo mijenja u prostoru, vremenska derivacija je velika pa imamo brzu vremensku promjenu koncentracije. Ako nema zakrivljenosti koncentracije u prostoru, koncentracija je konstantna u vremenu. Ako se pak koncentracija mijenja linearno u prostoru, tada je koncentracija u vremenu stalna, odnosno odljev iona je balansiran s priljevom na drugoj strani.

Uključimo sada u našu kutiju s početka poglavlja električno polje duž stranice  $L$  okomito na prozore. Ako zanemarimo difuziju na trenutak, tok iona pod utjecajem električnog polja kroz površinu  $A$  u vremenu  $\Delta t$  s brzinom  $v$  možemo izračunati izraziti na sljedeći način:

$$\mathcal{J} = \frac{cAv\Delta t}{A\Delta t} = cv \quad (1.3.50)$$

Da bismo odredili promjenu koncentracije u vremenu, ponavljamo postupak kao i

prije, dobivamo:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{\mathcal{J} - \mathcal{J}'}{l} = -v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3.51)$$

Uključivanjem difuzije u sustav dobivamo poopćenu jednadžbu difuzije koja uključuje i strujanje uzrokovano "nekom" vanjskom silom (u našem slučaju električno polje):

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.3.52)$$

Jednadžba (1.3.49) je diferencijalna jednadžba prvog reda s obzirom na vrijeme  $t$  i drugog reda s obzirom na prostor  $x$ , rješavanje zahtjeva dva rubna uvjeta (za prostor) i jedan početni uvjet()za vrijeme. Rubni uvjeti se mogu izvesti iz dva fizikalna argumenta: (1) koncentracija iona je konačna u svakoj točki prostora i (2) ukupna količina iona ne mijenja se u vremenu i iznosi  $n_0$ . Početni uvjet je da su u trenutku  $t = 0$  svi ioni u  $yz$ -ravnini. S tako definiranim uvjetima, rješenje je dano kao:

$$c = \frac{n_0}{A\sqrt{(\pi Dt)}} e^{-x^2/4Dt} \quad (1.3.53)$$

Vidimo iz potencijske ovisnosti o  $t$  da se rješenje za koncentraciju vremenskom evolucijom disipira, odnosno, koncentracija se širi preko cijelog medija asimptotski prema uniformnom stanju.

#### 1.3.4 Nasumični šetač – Einstein-Smoluchowski jednadžba

Zamislimo šetača koji u svakom trenutku  $\tau$  baci novčić i ovisno o ishodu napravi korak duljine  $\zeta$  u jednom ili drugom smjeru. Zanima nas vjerojatnost nalaženja šetača na udaljenosti  $x$  od ishodišta u nekom trenutku  $t$ . Šetač do trenutka  $t$  napravi ukupno  $N$  koraka, pri čemu je  $N = t/\tau$ . Ako je  $N_D$  od tih koraka desno, a  $N_L$  lijevo ( $N = N_R + N_L$ ), tada je konačni položaj dan s:

$$x = (N_R - N_L)\zeta \quad (1.3.54)$$

Vjerojatnost da se šetač nađe na položaju  $x$  nakon  $N$  koraka duljine  $\zeta$  je vjerojatnost da, nakon  $N$  koraka vrijedi:

$$N_R = \frac{1}{2}(N + s) \quad (1.3.55)$$

$$N_L = \frac{1}{2}(N - s) \quad (1.3.56)$$

gdje je  $s = x/\zeta$ . Ukupan broj različitih trajektorija za šetnju od  $N$  koraka je  $2^N$ , jer svaki korak može ići u dva smjera (lijevo ili desno). Broj šetnji u kojem je točno  $N_R$  koraka bilo u desnom smjeru ekvivalentan je odabiru  $N_R$  koraka od  $N$  mogućnosti, matematički:

$$W = \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} \quad (1.3.57)$$

Dakle, vjerojatnost pronalaska šetača na položaju  $x$  nakon  $N$  koraka je:

$$P = \frac{1}{2^N} \left[ \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} \right] = \frac{1}{2^N} \left[ \frac{N!}{(\frac{1}{2}(N + s))! (\frac{1}{2}(N - s))!} \right] \quad (1.3.58)$$

U limesu puno koraka, faktorijske možemo raspisati preko *Stirlingove aproksimacije*:

$$\ln N! \approx (N + \frac{1}{2}) \ln N - N + \ln \sqrt{2\pi} \quad (1.3.59)$$

Logaritmiranjem izraza (1.3.58) dobivamo:

$$\ln P = \ln N! - \ln \left[ \frac{1}{2}(N + s) \right]! - \ln \left[ \frac{1}{2}(N - s) \right]! - N \ln 2 \quad (1.3.60)$$

iz čega slijedi:

$$\ln \left( \sqrt{\frac{2}{\pi N}} \right) - \frac{1}{2} (N + s + 1) \ln \left( 1 + \frac{s}{N} \right) - \frac{1}{2} (N - s + 1) \ln \left( 1 - \frac{s}{N} \right) \quad (1.3.61)$$

Za slučaj kad je  $s/N \ll 1$ , odnosno za  $x$  u blizini ishodišta, možemo koristiti aproksimaciju  $\ln(1 + z) \approx z - \frac{1}{2}z^2$ :

$$\ln P = \ln \sqrt{\frac{2}{\pi N}} - \frac{s^2}{2N} \quad (1.3.62)$$

odnosno:

$$P = \sqrt{\frac{2}{\pi N}} e^{-s^2/2N} \quad (1.3.63)$$

Nakon vraćanja supstitucija s početka poglavlja ( $s = x/\zeta$ ) i  $N = t/\tau$  konačno dobivamo:

$$P = \sqrt{\frac{2\tau}{\pi t}} e^{-x^2\tau/2t\zeta^2} \quad (1.3.64)$$

Primjetimo da jednadžba (1.3.64) ima isti oblik kao i (1.3.53). To znači da se difuzija može opisati kao diskretni skup velikog broja koraka u nasumičnim smjerovima.

Daljnijim izjednačavanjem potencija u (1.3.64) i (1.3.53) daje:

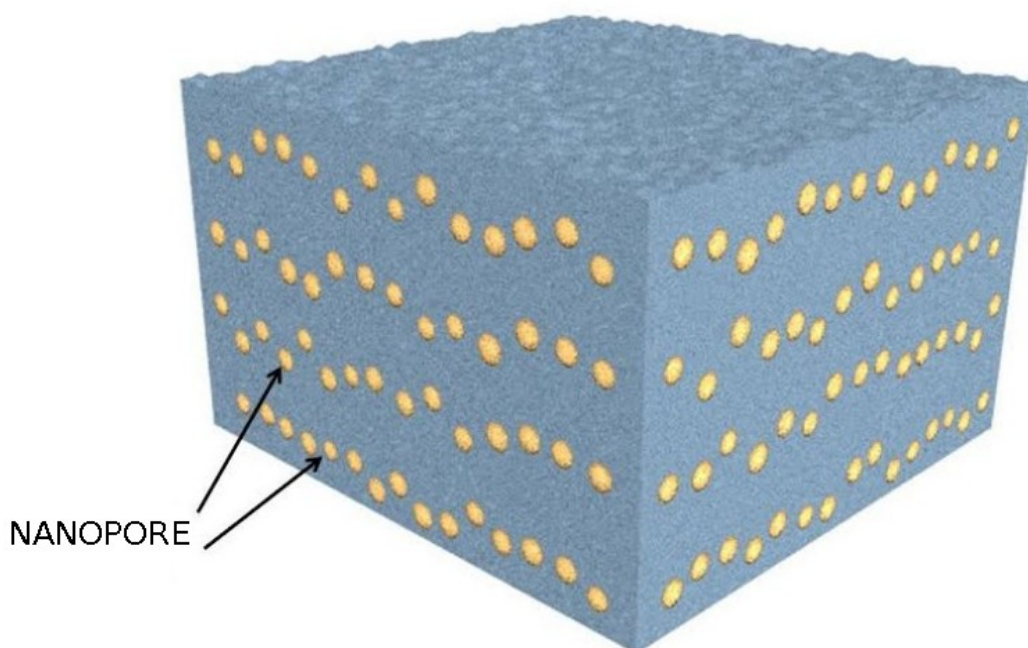
$$\zeta^2 = 2D\tau \quad (1.3.65)$$

Dobili smo *Einstein-Smoluchowski jednadžbu difuzije* koja povezuje mikroskopski opis difundivnog gibanja s makroskopskim parametrima poput difuzijske konstante  $D$ . U ovom radu, Einstein-Smoluchowski jednadžba korištena je za izračunavanje veličine nanopora.

## 2 Materijali i metode

### 2.1 Nanoporozna membrana $Al_2O_3$

Nanoporozna membrana korištena u ovom radu napravljena je na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Nanopore su proizvedene nakon isparavanja germanijevih (Ge) kvantnih točaka<sup>14</sup> (QD). Ge QD su implementirane u matricu alumine ( $Al_2O_3$ ) tehnikom koja se *raspršenje magnetskom depozicijom*<sup>15</sup> [14]. Raspored nanopora nastalih isparavanjem Ge QD u matrici  $Al_2O_3$  je pravilan (periodičan), odnosno u BCT<sup>16</sup> strukturi [15]. Same nanopore su sferno simetrične (male kuglice), međusobno povezane uskim kanalićima kroz koje je Ge ispario. Temperatura pri kojoj se isparavanje vrši je u rasponu  $300^\circ C - 900^\circ C$  [15]. Debljina naših uzoraka iznosi  $\sim 200\mu m$ . Membrane su zbog toga iznimno osjetljive, te lako pucaju, zbog čega je u radu s njima potrebno jako puno strpljenja, posebno zbog potrebe da se cijelo mjerenje ponovi ukoliko membrana pukne u pred kraj samog mjerenja. Na slici je prikazana ilustracija membrane s nanoporama.



Slika 2.1.1: Ilustracija membrane s nanoporama, raspored pora u stvarnosti je pravilniji i prati BCT strukturu, pore su dodatno povezane uskim kanalićima, plava kocka predstavlja matricu i njena debljina je  $200\mu m$

<sup>14</sup>engl. Quantum Dots

<sup>15</sup>engl. Magnetron Sputtering Deposition

<sup>16</sup>engl. Body-Centered Tetragonal



## 2.2 Niskofrekventna dielektrična spektroskopija

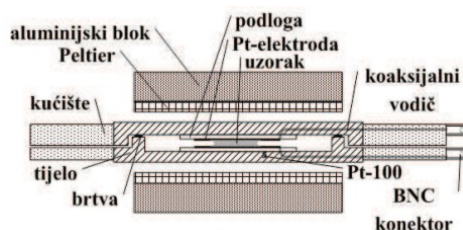
Niskofrekventna dielektrična spektroskopija je eksperimentalna tehnika kojom određujemo kompleksnu dielektričnu permitivnost i kompleksnu vodljivost proučavanog materijala mjerenjem njegovih dielektričnih svojstava. Mjerni postav za dielektričnu spektroskopiju sastoji se od mjerne komore u koju stavljamo uzorak i mjerača admitancije Agilent 4294A.

### 2.2.1 Komore za dielektrična mjerenja

Prva komora za dielektrična mjerenja sastoji se od dvodijelnog pleksiglasnog kućišta. U oba dijela kućišta utisnut je čelični nosač na koji je zaljepljeno staklo na kojem se nalaze platinske elektrode. S obzirom da je staklo izolator, ono služi da električki izolira platinske elektrode od čeličnog nosača. Zatvaranjem komore, čelični nosači se spoje i tvore Faradayev kavez. Dodatno, zatvaranjem kućišta platinske elektrode formiraju kondenzator, i.e. ploče kondenzatora, između kojih je uzorak. S unutarnje strane čeličnog nosača nalazi se brtva koja služi za smanjenje hlapljenja otopine. Za temperaturnu stabilizaciju koriste se Peltier elementi, silicijeve diode *Si-1000* i *Pt-100* termometar koji se po potrebi mogu spojiti na vanjski temperaturni regulator. Peltier elementi se nalaze na aluminijskom bloku koji služi kao "beskonačni" spremnik topline. Volumen tekućine koji možemo mjeriti ovom komorom je u rasponu od  $50 - 200 \mu L$ , u ovom radu korišten je volumen otopina od  $100 \mu L$ . Konstanta komore određena je mjerenjem standardnih uzoraka vodenih otopina kalij klorida molarnih koncentracija  $10mM$  i  $0,5mM$  i iznosi [16]:

$$k_1 \equiv \frac{l}{A} = 0,1042 \pm 0,0006 cm^{-1} \quad (2.2.1)$$

Druga komora također koristi platinske elektrode integrirane u plastičnom cilindru.



Slika 2.2.2: Shematski prikaz prve komore za dielektrična mjerenja [16]

Motivacija za drugu komoru je u konstanti komore koja je puno veća od konstante prve komore. S obzirom da je konstanta prve komore  $0,1\text{cm}^{-1}$  (2.2.1), mjerenje jako vodljivih otopina<sup>17</sup> nije moguće zbog interne elektronike mjerača admitancije Agilent 4294A. Konstanta druge komore izmjerena je preko  $1\text{mM}$  NaCl-a i iznosi:

$$k_2 \equiv \frac{l}{A} = 1,7 \pm 0,1\text{cm}^{-1} \quad (2.2.2)$$

Treća korištena komora sastoji se od bloka *poli(metil metakrilata)*, skraćeno PMMA, u kojem su probušeni kanali promjera  $1,6\text{mm}$  za dovod otopine i elektroda. Komora koristi srebrne elektrode na kojima je oksidiran sloj klora (*Ag/Cl*). Ista takva komora korištena je u radu [17] koji je kontroliran u ovom radu. Konstanta komore iznosi:

$$k_3 \equiv \frac{l}{A} = 34,7 \pm 0,3\text{cm}^{-1} \quad (2.2.3)$$

## 2.2.2 Mjerač admitancije Agilent 4294A

Agilent 4294A korišten je za mjerenje dielektričnih svojstava nanoporozne membrane. Instrument radi u frekventnom području  $40\text{Hz} - 110\text{MHz}$ . U ovom radu mjereni su vodljivost  $G_{exp}(\omega)$  i kapacitet  $C_{exp}(\omega)$  koji su sastavni dio admitancije:

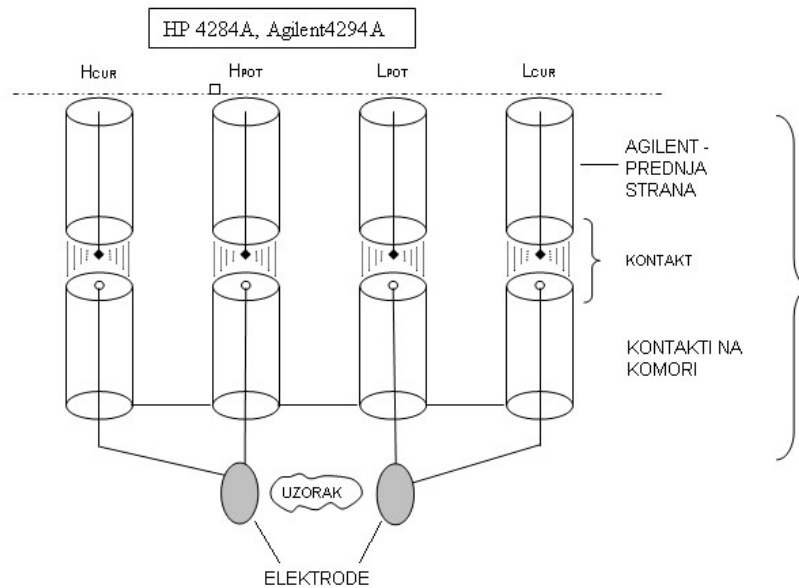
$$Y_{exp}(\omega) = G_{exp}(\omega) + i\omega C_{exp}(\omega) \quad (2.2.4)$$

Vodljivost i kapacitet mjereni su na 201 frekvenciji (201 točka) u rasponu frekvencija  $100\text{Hz} - 110\text{MHz}$ <sup>18</sup>. Prilikom mjerenja amplituda napona iznosila je  $50\text{mV}$  pri kojoj je šum zanemariv. Radi eliminacije vanjskih smetnji na mjerene veličine, kroz cijeli raspon frekvencija obavljena su tri prolaska preko kojih su mjerenja usrednjena. Pri mjerenju pojedine točke korištena je postavka  $BW = 1$ , koja izdvaja trenutnu frekvenciju, nakon minimiziranja sinusne modulacije na određenoj frekvenciji. Agilent je spojen s komorom preko četiri koaksijalna kabla s BNC konektorima. Četiri BNC konektora odgovaraju redom:  $L_{CUR}$  za strujni minus,  $L_{POT}$  za naponski minus,  $H_{CUR}$  za strujni plus i  $H_{POT}$  za naponski plus. Povratna struja vraća se vanjskim vodičem koaksijalnog kabla, a centralni vodovi BNC konektora provučeni su kroz komoru i kratko spojeni na platinskoj elektrodi ( $L_{CUR} - L_{POT}$  i  $H_{CUR} - H_{POT}$ ). Spoj je ilustriran

<sup>17</sup>Koncentracije iznad  $10\text{mMNaCl}$

<sup>18</sup>Mjerenja ispod  $100\text{Hz}$  nisu fizikalno značajna

na slici (2.2.1).



Slika 2.2.3: Spoj Agilent 4294A mjerača impedancije i komore za dielektrična mjerenja [18]

### 2.2.3 Polarizacija elektroda – uzroci netočnosti mjerenja

Električki nabijene elektrode interagiraju s ionima u otopini. To rezultira nakupljanjem naboja u blizini elektroda. Zapravo, elektrode i akumulirani naboji u blizini čine električni dvosloj koji utječe na mjerenje na način da povećava admitanciju mjenog uzorka za admitanciju polarizacije elektroda. Polarizaciju elektroda možemo promatrati kao impedanciju površine serijski spojenu s impedancijom uzorka, tada je:

$$C = C_s + \frac{1}{\omega^2 R^2 C_{EP}} \quad (2.2.5)$$

$$R = R_s + R_{EP} + R_s \omega^2 R^2 C^2 \quad (2.2.6)$$

$R_s$  i  $C_s$  su otpor i kapacitet otopine, a  $C_{EP}$  i  $R_{EP}$  kapacitet i otpor električnog dvosloja [19]. Promatrajući izraz (2.2.5) možemo primijetiti da je utjecaj električnog dvosloja na kapacitet uzorka veći na nižim frekvencijama. Fizikalno, na niskim frekvencijama brzina promjene smjera električnog polja je dovoljno spora da se ioni iz električnog dvosloja stignu preraspodijeliti, odnosno relaksacijsko vrijeme iona iz dvosloja je usporedivo s vremenom u kojem se mijenja smjer električnog polja.

S druge strane, na frekvencijama većim od  $\nu > 10MHz$  imamo rezonanciju s frek-

vencijom mjernog postava. Iz navedenih razloga, sva mjerenja u ovom radu očitana su na frekvenciji  $\nu = 1MHz$ , na kojoj su najmanji efekti polarizacije i rezonancije i na oko koje vodljivost konstanta pa smatramo da je vodljivost izmjerena u tom području najbliže točnoj vrijednosti.

## 3 Obrada podataka

### 3.1 Od izmjerenih veličina do kompleksne dielektrične funkcije

Veza između kompleksne vodljivosti i kompleksne dielektrične funkcije može se dobiti iz Ampèreovog zakona [18]:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(t) = \sigma_0 \vec{E}(t) + \frac{\partial \vec{D}(t)}{\partial t} \quad (3.1.1)$$

pri čemu je  $\vec{H}(t)$  magnetsko vektorsko polje, a  $\sigma_0$  specifična vodljivost slobodnih nosioca naboja.  $\vec{E}(t)$  i  $\vec{D}(t)$  definirani su kao (1.1.38) i (1.1.40) bez faznog doprinosa<sup>19</sup>. U prostoru frekvencija, izraz (3.1.1) izgleda kao:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H}(\omega) = [\sigma_0(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega)]\vec{E}(\omega) \quad (3.1.2)$$

Istovremeno, vrijede Ampèreov i Ohmov zakon:

$$\vec{j}_{ukupno} = \vec{\nabla} \times \vec{H}(\omega) \quad (3.1.3)$$

$$\vec{j}_{ukupno} = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega) \quad (3.1.4)$$

Uvrštavanjem gornjih izraza u (3.1.2) dobivamo izraz koji povezuje kompleksnu vodljivost i kompleksnu dielektričnu funkciju, odnosno izraz (1.1.46):

$$\sigma(\omega) = \sigma_0(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) \quad (3.1.5)$$

Gornjem izrazu za kompleksnu vodljivost treba još dodati i mjerene parazitske doprinose pa gornji izraz postaje:

$$\sigma_{exp}(\omega) = \sigma_p(\omega) + \sigma_0(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon_{exp}(\omega) \quad (3.1.6)$$

gdje je  $\sigma_p$  doprinos specifičnoj vodljivosti od parazitskih efekata u sustavu, i.e. polarizacije na elektrodama. Parazitske doprinose eliminirali smo mjerenjem vodljivosti otopine bez prisutstva membrane. Tu vodljivost zovemo vodljivost pozadine.

<sup>19</sup>Odgovor elektrolitske otopine je trenutna pa nema kašnjenja, odnosno faznog pomaka

### 3.1.1 Doprinosi dielektričnoj funkciji – vodljivost pozadine

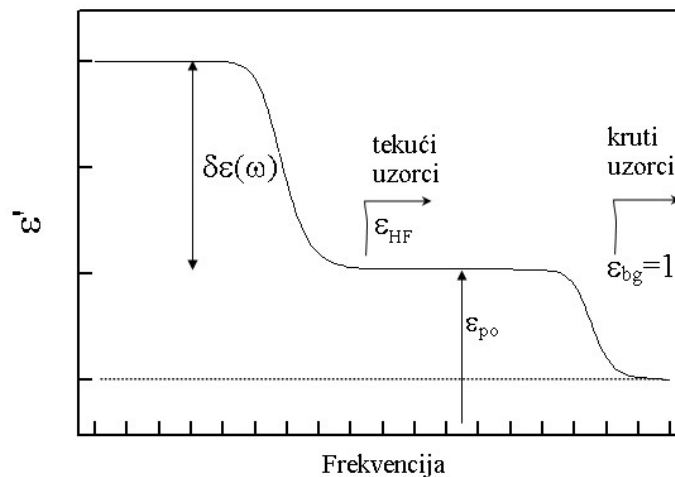
Pozadinsku vodljivost možemo zapisati kao:

$$\sigma_{po}(\omega) = \sigma_p(\omega) + \sigma_{0_{po}}(\omega) + i\omega\epsilon_0\epsilon_{po}(\omega) \quad (3.1.7)$$

S druge strane, dielektričnu funkciju možemo promatrati kao struja polarizacije u sustavu  $\delta\epsilon(\omega)$  koja je povećana ostalim doprinosima koji se pobuđuju na frekvencijama iznad radnog područja našeg mjernog instrumenta.

$$\epsilon_{exp} = \delta\epsilon(\omega) + \epsilon_{HF} \quad (3.1.8)$$

pri čemu je  $\delta\epsilon(\omega)$  naš proučavani sustav.



Slika 3.1.1: Puna crta prikazuje realni dio dielektrične funkcije. Za tekuće uzorke vidimo povećanje  $\epsilon_{HF}$  zbog parazitskih efekata; točkasta crta prikazuje dielektričnu konstantu vakuuma. [18]

Da bismo dobili dielektričnu funkciju moramo eliminirati članove  $\sigma_p(\omega)$  i  $\sigma_0(\omega)$  iz mjerene vodljivosti. Oduzimanje pozadine podrazumijeva oduzimanje (3.1.7) od (3.1.6), uz dodatno uvrštavanje (3.1.8) u (3.1.6), slijedi<sup>20</sup>:

$$[\sigma_{exp}(\omega) - \sigma_{po}(\omega)] - [\sigma_0(\omega) - \sigma_{0_{po}}(\omega)] = i\omega\epsilon_0[\delta\epsilon(\omega) + \epsilon_{HF} - \epsilon_{po}] \quad (3.1.9)$$

Utjecaj  $\sigma_{0_{po}}$  i  $\epsilon_{po}$  o fizici materijala koji proučavamo i ovisno o tome može imati različite utjecaje na dielektričnu funkciju.<sup>21</sup>

<sup>20</sup>Pretpostavka je da je parazitska vodljivost  $\sigma_p$  jednaka u oba slučaja

<sup>21</sup>Doprinosi veći ili manji od proučavanog sustava

### 3.1.2 Granica velikih pozadina – tekući uzorci

Vodljivost pozadine određena je mjerenjem vodljivosti otopine NaCl. Ta vodljivost predstavlja pozadinu, i.e. doprinos dielektričnoj funkciji onih iona koji nisu prostorno ograničeni unutar nanopore pa samim time ne utječu na relaksaciju unutar iste. Vidimo da u izrazu (3.1.7) imamo dva doprinosa vodljivosti pozadine: prvi je doprinos nosioca naboja u otopini, i.e. iona  $Na^+$  i  $Cl^-$ , to je član  $\sigma_{0_{po}}$ ; druga vodljivost posljedica je, kao što je navedeno u početku poglavlja, ostalih doprinosa vodljivosti koji rezoniraju na frekvencijama izvan radnog područja instrumenta. Ta dielektrična funkcija odgovara dielektričnoj funkciji iona zatvorenih u nanopori iz čije se relaksacije dobiva veličina nanopora. Dobro odabranom vodljivošću pozadine možemo postići sljedeće jednakosti:

$$\sigma_{0_{po}}(\omega) = \sigma_0(\omega) \quad (3.1.10)$$

$$\epsilon_{HF} = \epsilon_{po} \quad (3.1.11)$$

nakon čega izraz (3.1.9) postaje:

$$[\sigma_{exp}(\omega) - \sigma_{po}(\omega)] = i\omega\epsilon_0[\delta\epsilon(\omega)] \quad (3.1.12)$$

Veza između gornjeg izraza i mjerenih veličina dana je definicijom kompleksne vodljivosti  $\sigma$ :

$$\sigma_{exp}(\omega) = kY_{exp}(\omega) \quad (3.1.13)$$

$$\sigma_{po}(\omega) = kY_{po}(\omega) \quad (3.1.14)$$

pri čemu je  $k$  konstanta komore s kojom mjerimo, a  $Y$  admitancija sustava, definirana prema (2.2.4). Uvrštavanjem definicije admitancije u izraze (3.2.13) i (3.2.14), dobivamo:

$$\sigma_{exp}(\omega) - \sigma_{po}(\omega) = k[G_{exp}(\omega) - G_{po}(\omega)] + ik\omega[C_{exp}(\omega) - C_{po}(\omega)] \quad (3.1.15)$$

Usporedbom gornjeg izraza s (3.2.12), dobivamo kompleksnu dielektričnu funkciju:

$$\delta\epsilon(\omega) = \delta\epsilon'(\omega) - \delta\epsilon''(\omega) \quad (3.1.16)$$

s pripadnim realnim i imaginarnim komponentama:

$$\delta\epsilon'(\omega) = \frac{\Im[\sigma(\omega)]}{\omega\epsilon_0} = k \frac{C_{exp}(\omega) - C_{po}(\omega)}{\epsilon_0} \quad (3.1.17)$$

$$\delta\epsilon''(\omega) = \frac{\Re[\sigma(\omega)]}{\omega\epsilon_0} = k \frac{G_{exp}(\omega) - G_{po}(\omega)}{\omega\epsilon_0} \quad (3.1.18)$$

Gornji izrazi povezuju doprinos dielektričnoj funkciji uzorka koji mjerimo s mjerenim podacima koji uključuju doprinos pozadine u mjerenju.

### 3.2 Prilagodba na mjerenje – korekcije vodljivosti i kapaciteta

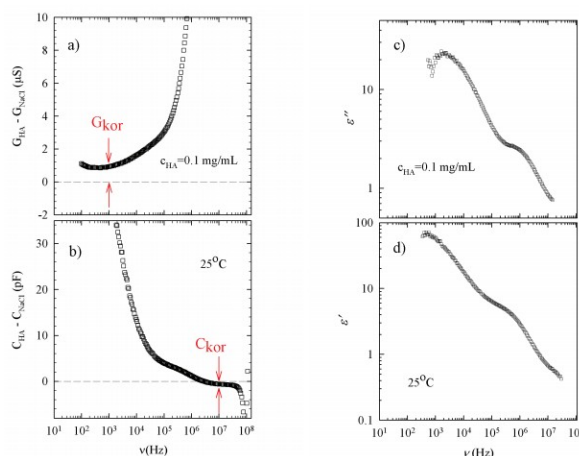
Nerijetko je u eksperimentu, odnosno u procesu pripreme uzorka dosta zahtjevno pripremiti otopinu čija je vodljivost točno jednaka vodljivosti mjerene pozadine. Posljedica toga je da na niskim frekvencijama imamo primjetnu razliku u vodljivosti i u kapacitetu na visokim frekvencijama. Iz tog razloga se u model unose korekcije vodljivosti  $G_{kor}$  i kapaciteta  $C_{kor}$ . Korekcije u model unosim kao parametre čiji je oblik dan na sljedeći način:

$$b = k \frac{C_{kor}}{\epsilon_0} \quad (3.2.19)$$

korekcija za kapacitet, te:

$$G_{kor} = G_{kor} \quad (3.2.20)$$

korekcija za vodljivost, u direktnom obliku.



Slika 3.2.2: Frekventna ovisnost izmjerenih veličina nakon oduzimanja pozadine (a) i (b); frekventna ovisnost dielektrične funkcije polielektrolitske otopine Na-DNA s korekcijama (c) i (d) [16]



Realni i imaginarni dio dielektrične funkcije tada postaju:

$$\delta\epsilon'(\omega) = k \frac{C_{exp}(\omega) - C_{po}(\omega)}{\epsilon_0} \rightarrow k \frac{C_{exp}(\omega) - C_{po}(\omega)}{\epsilon_0} - b \quad (3.2.21)$$

$$\delta\epsilon''(\omega) = k \frac{G_{exp}(\omega) - G_{po}(\omega)}{\omega\epsilon_0} \rightarrow k \frac{G_{exp}(\omega) - G_{po}(\omega) - G_{kor}}{\omega\epsilon_0} \quad (3.2.22)$$

### 3.3 Dielektrična relaksacija i relaksacijsko vrijeme

Ioni  $Na^+$  i  $Cl^-$  vežu se na unutarnju rub nanopore. Takva konstelacija iona u nanopori uzrokuje polarizaciju  $\vec{P}$ :

$$\vec{P} = e\rho_0\vec{x}(\omega) \quad (3.3.23)$$

pri čemu je  $e$  iznos elementarnog naboja,  $\rho_0$  gustoća iona, a  $\vec{x}(\omega)$  pomak iona iz ravnotežnog položaja. Promjenom smjera električnog polja, ioni u pori zamijene mjesta. S obzirom da se smjer polja mijenja s određenom frekvencijom<sup>22</sup>, ioni zapravo titraju oko ravnotežnog položaja, a s obzirom da je pora sferno simetrična - amplituda titranja odgovara upravo radijusu pore. Gibanje iona možemo opisati tjeranim harmoničkim oscilatorom s gušenjem, pri čemu tjeranje dolazi od utjecaja električnog polja, a gušenje od sudara s protuionima i molekulama vode. Jednadžba gibanja glasi:

$$m^*\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \kappa x = eE_0e^{i\omega t} \quad (3.3.24)$$

gdje je  $m^*$  efektivna masa iona,  $\gamma = m^*/\tau$  konstanta gušenja, a  $\kappa$  konstanta elastičnosti koja opisuje vezanje iona s površinom pore. S obzirom da je korištena postavka Agilenta da očita vrijednost nakon dugog trajanja pobude, a homogeno rješenje jednadžbe eksponencijalno trne u vremenu, u obzir nam dolazi samo stacionarno rješenje kad  $t \rightarrow \infty$ :

$$\vec{x}(\omega) = \vec{x}_0(\omega)e^{i\omega t} \quad (3.3.25)$$

ubacujemo gornji izraz u jednadžbu gibanja i dobivamo kako pomak od ravnotežnog položaja ovisi o frekvenciji:

$$\vec{x}(\omega) = \frac{e\vec{E}_0}{m^*} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\omega\tau^{-1}} e^{i\omega t} \quad (3.3.26)$$

<sup>22</sup>Mjerena frekvencija je  $1MHz$

gdje je  $\omega_0^2 \equiv \frac{\kappa}{m^*}$ . Uzimajući u obzir vezu dielektričnog pomaka  $\vec{D}(\omega)$ , električnog polja  $\vec{E}(\omega)$  i polarizacije  $\vec{P}(\omega)$  (1.1.32) i (1.1.42), dobivamo za dielektričnu funkciju:

$$\epsilon(\omega) - 1 = \frac{\vec{P}(\omega)}{\epsilon_0 \vec{E}(\omega)} = \frac{e \rho_0 \vec{x}(\omega)}{\epsilon_0 \vec{E}(\omega)} \quad (3.3.27)$$

Daljnijim uvrštavanjem stacionarnog rješenja (3.3.26) dobivamo:

$$\epsilon - 1 = \frac{e^2 \rho_0}{\epsilon_0 m^*} \cdot \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i \omega \tau^{-1}} = \frac{e^2 \rho_0}{\epsilon_0 m^* \omega_0^2} \cdot \frac{1}{(1 - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}) + i \frac{\omega}{\omega_0^2 \tau}} \quad (3.3.28)$$

Istovremeno, imamo veliku konstantu gušenja pa vrijedi  $\omega \ll \omega_0$ . Uz jednakosti:

$$\Delta\epsilon = \frac{e^2 \rho_0}{\epsilon_0 m^* \omega_0^2} \quad (3.3.29)$$

$$\tau_0 = \frac{1}{\omega_0^2 \tau} \quad (3.3.30)$$

izraz (3.3.28) možemo zapisati kao:

$$\epsilon - 1 = \Delta\epsilon \frac{1}{1 + i \omega \tau_0} \quad (3.3.31)$$

što je upravo Debyeova relaksacija (1.1.68). Međutim, zbog nereda koji je prisutan u našem sutavu, relaksacijski procesi su puno širi i nesimetrični, to znači da se Debyeov tip relaksacije treba svesti malo općenitiji oblik relaksacije. Za izračun veličine nanopore korišten je poopćeni tip relaksacije:

$$\delta\epsilon = \Delta\epsilon \frac{1}{(1 + i \omega \tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.3.32)$$

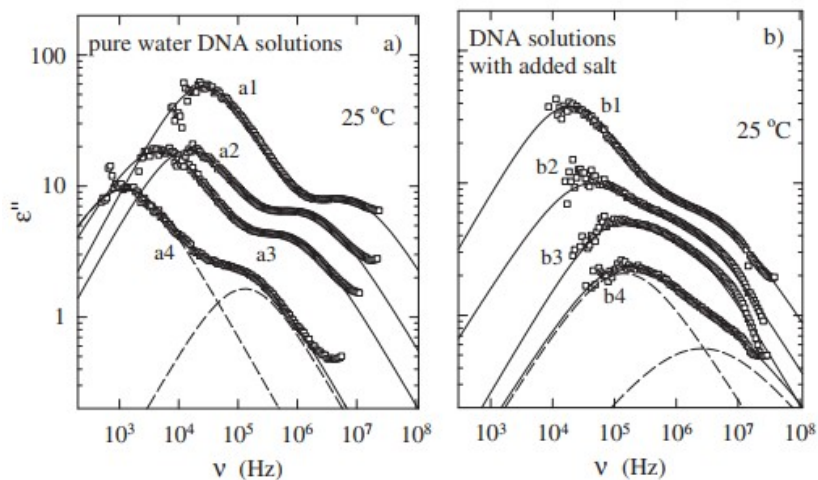
Gornji izraz je Cole-Cole funkcija (1.1.75). Naše mjerenje prilagođavamo na CC funkciju i određujemo tri parametra, redom: (i) jačina relaksacijskog procesa  $\Delta\epsilon$ , (ii) širenje relaksacijskog procesa oko srednjeg vremena  $1 - \alpha$  i (iii) srednje vrijeme relaksacije  $\tau_0$ . Impedancijski spektri se obrade prema (3.2.21) i (3.2.22) i preračunaju u dielektrične spektre. U nekim slučajevima moguće je imati dva moda relaksacije (niskofrekventni NF i visokofrekventni VF). U našem slučaju imali smo jedan mod dielektrične relaksacije na visokim frekvencijama (VF mod). U slučaju dva moda relaksacije, CC funkcija se zbraja i mjerenje se prilagođava takvom zbroju. Funkcije

prilagodbe u slučaju dva moda su dane s:

$$\Im\left(\frac{\Delta\epsilon_{LF}}{1 + (i\omega\tau_{0LF})^{1-\alpha_{LF}}}\right) + \Im\left(\frac{\Delta\epsilon_{HF}}{1 + (i\omega\tau_{0HF})^{1-\alpha_{HF}}}\right) = k \frac{[G_{exp}(\omega) - G_{po}(\omega)] - G_{kor}}{\omega\epsilon_0} \quad (3.3.33)$$

$$\Re\left(\frac{\Delta\epsilon_{LF}}{1 + (i\omega\tau_{0LF})^{1-\alpha_{LF}}}\right) + \Re\left(\frac{\Delta\epsilon_{HF}}{1 + (i\omega\tau_{0HF})^{1-\alpha_{HF}}}\right) + b = k \frac{[C_{exp}(\omega) - C_{po}(\omega)]}{\epsilon_0} \quad (3.3.34)$$

U slučaju jednog moda, drugi mod se iz gornjeg izraza briše. Na slici su prikazane kompleksne dielektrične funkcije prilagođene na CC funkciju za vodene otopine DNA i vodene otopine DNA s dodanom soli [20].

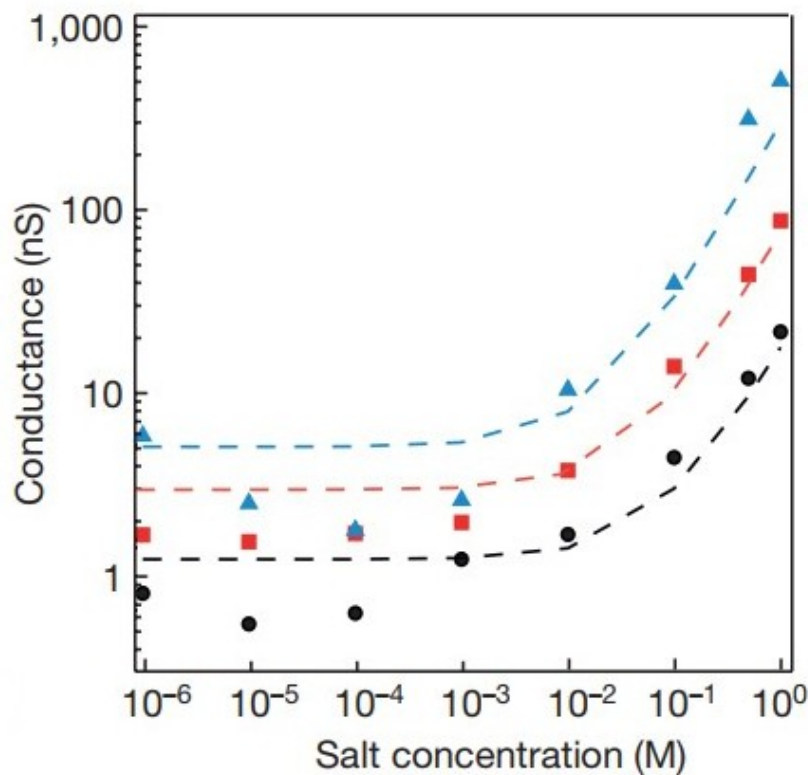


Slika 3.3.3: Imaginarni dio dielektrične funkcije kao funkcija frekvencija za DNA u vodi i DNA+NaCl u vodi [20]

## 4 Rezultati

### 4.1 Ionska selektivnost i saturacija vodljivosti

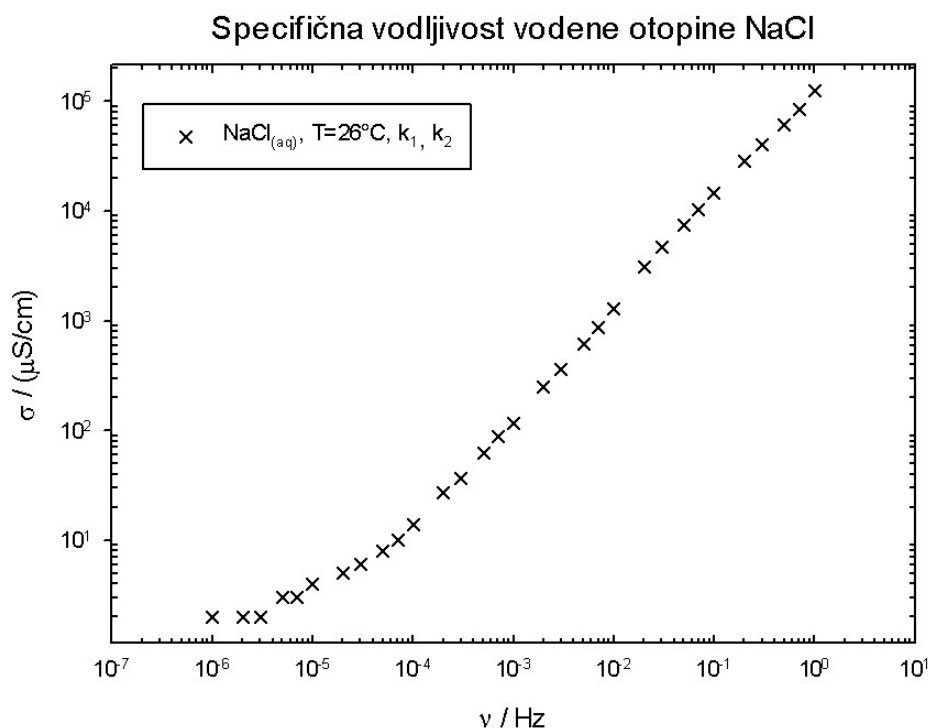
U prvo dijelu mjerenja, provjeravali smo argument za ionsku selektivnost objavljen u radu *Feng et al.* [17]. U tom radu mjerena je vodljivost silicij nitridne nanopore različitih dimenzija u različitim koncentracijama KCl otopine i primijećena je znatna saturacija na niskim koncentracijama otopine koja odstupa od teorijskih predviđanja daljnjeg smanjivanja vodljivosti s koncentracijom. Raspon mjerenih koncentracija je od  $1\mu M - 1M$ , a na koncentracijama nižim od  $1mM$  zabilježena je saturacija vodljivosti. Ta saturacija pripisana je površinski vezanim naboja u nanopori čiji doprinos prevladava na nižim koncentracijama kad je koncentracija slobodnih iona iz otopine manja od vezanih naboja. Na tom efektu počiva njihov argument ionske selektivnosti membrane, za koju se tvrdi da je vidljiva iz pomaka I-V karakteristike u odnosu na ishodište sustava (0,0). U drugim člancima, ionska selektivnost primijećena je kao promjena nagiba I-V karakteristike s promjenom smjera električnog polja [21][22].



Slika 4.1.1: Saturacija vodljivosti iz *Feng et al.* (2016), tri linije su za različite veličine nanopora: crna - 2nm, crvena - 6nm i plava - 25nm; saturacija nastupa ispod 5mM KCl koncentracije, iscrtkane linije predstavljaju funkciju prilagodbe [17]

S obzirom da je naša oprema na Institutu za fiziku u Zagrebu ista kao i oprema korištena u tom radu na École polytechnique fédérale de Lausanne (EPFL) u Švicarskoj, odlučili smo ispitati ionsku selektivnost kod naših nanoporoznih membrana. U tu svrhu ponavljali smo eksperiment iz spomenutog rada. Mjerali smo vodljivost otopine NaCl u istom rasponu koncentracija sa više točaka po dekadi, u istoj PMMA komori (treća komora iz poglavlja 2.2.1). S obzirom da je mobilnost iona NaCl u otopini vrlo slična mobilnosti iona KCl u otopini, možemo reći i da je otopina korištena u oba eksperimenta dovoljno slična da ne čini fizikalnu razliku.

Otopina NaCl pripravljena je u dvostruko deioniziranoj vodi ( $ddH_2O$ ) i provjerena u prvoj komori iz poglavlja (2.2.1) s platinskim elektrodama ( $k_1 = 0,1\text{cm}^{-1}$ ) do koncentracije  $10\text{mM}$  NaCl, za koncentracije  $> 10\text{mM}$  NaCl, a  $< 1\text{M}$  NaCl korištena je druga komora ( $k_2 = 1,7\text{cm}^{-1}$ ). Prva komora vrlo malo zagađuje otopinu pa je s tom komorom moguće pouzdano mjeriti vodljivost jako niskih koncentracija, do  $10\mu\text{M}$  NaCl. Rezultati su prikazani na slici.

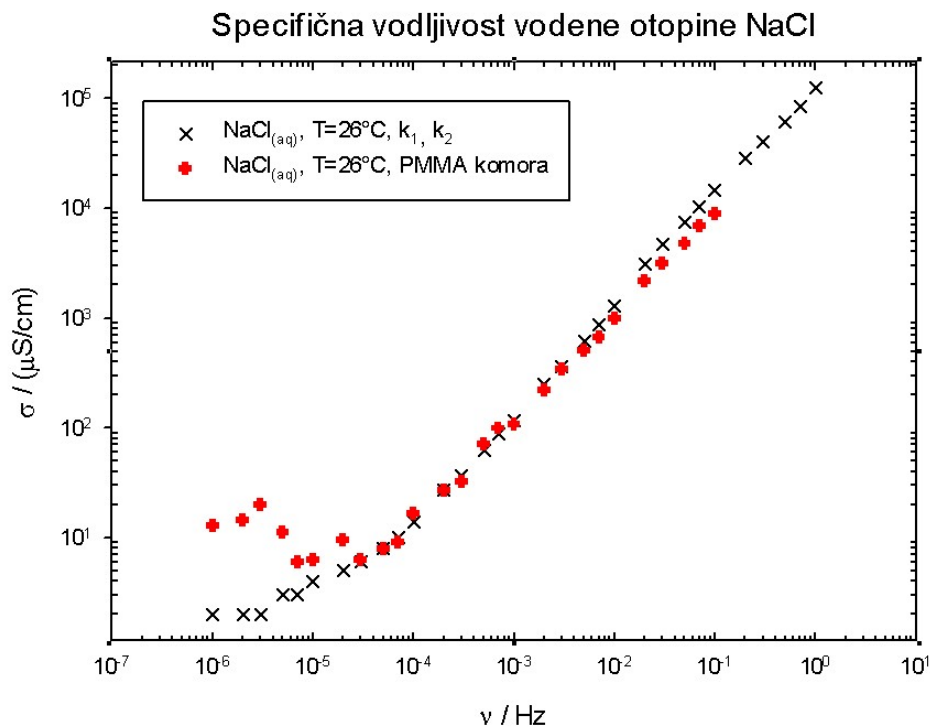


Slika 4.1.2: Specifična vodljivost vodene otopine NaCl, saturacija se vidi tek na koncentracijama ispod  $20\mu\text{M}$ , ponašanje do te koncentracije je približno linearno kako teorija i predviđa

Saturaciju na prošlom rezultatu objašnjavamo zagađenjem otopine od komore, budući

da su otopine s koncentracijama reda veličine  $\mu M$  i niže zapravo jako čiste (jako malo iona), samim time su i vrlo susceptibilne zagađenju. Doprinosi vodljivosti koji uzrokuju saturaciju posljedica su upravo takvog zagađenja. Gornji rezultat dalje je korišten kao baza za druga mjerenja vodljivosti nanopore u otopini NaCl.

Nakon mjerenja vodljivosti otopina i potvrde da zaista imamo otopine željenih koncentracija, isto smo ponovili u PMMA komori koja se koristila u radu, da bi eliminirali mogući utjecaj komore na vodljivost, odnosno zagađenje otopine, i stvarno efekt pripisali površinski vezanim nabojima u nanopori, morali smo izmjeriti vodljivost same otopine u istoj komori. Rezultati su prikazani zajedno mjerenjima otopine u "sterilnoj" prvoj komori radi lakše usporedbe.

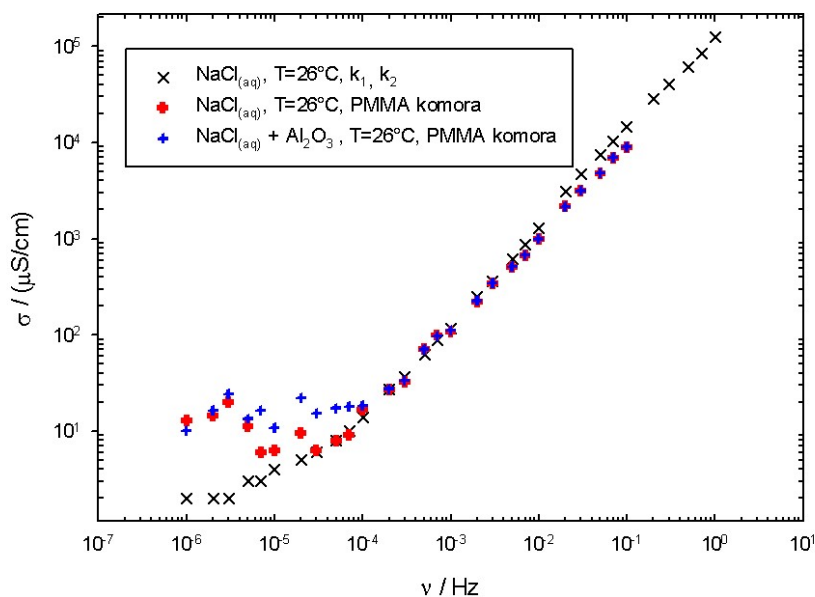


Slika 4.1.3: Specifična vodljivost vodene otopine NaCl u PMMA komori, značajna saturacija se vidi na koncentracijama ispod  $30\mu M$ , ponašanje do te koncentracije je približno linearno kako teorija i predviđa, malo odstupanje na većim koncentracijama moguće zbog elektronike.

Vidimo da smo samo promjenom komore (bez nanopore), dobili rezultat vrlo sličan onome u radu *Feng et al* s početka poglavlja. Saturacija je puno jače izražena i očito posljedica zagađenja otopine od komore, a ne površinski vezanih naboja kao što je objavljeno. Daljnjom ekstrapolacijom možemo otprilike vidjeti i koliko "jako" komora

zagadi otopinu, s obzirom da vrijednost ne opada ispod one za  $30\mu M$  NaCl. Drugim riječima, količina "prljavštine" u otopini odgovara količini iona  $Na^+$  i  $Cl^-$  u  $30\mu M$  otopini NaCl. Za kraj smo još dodali u naš sustav i nanoporoznu membranu da dodatno potvrdimo da je saturacija uistinu posljedica zagađenja otopine od komore. Rezultati su opet prikazani zajedno s prijašnjim radi lakše usporedbe.

Specifična vodljivost  $Al_2O_3$  nanoporozne membrane i vodene otopine NaCl



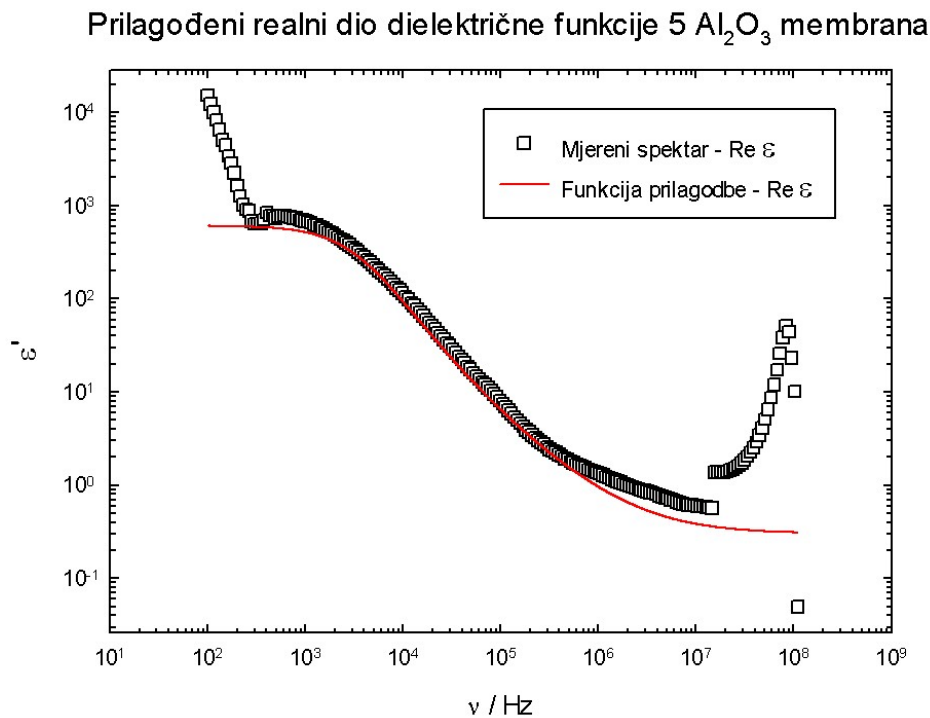
Slika 4.1.4: Specifična vodljivost vodene otopine NaCl s  $Al_2O_3$  nanoporoznom membranom u PMMA komori (plavo), nema značajne razlike u saturaciji u odnosu na samu otopinu u istoj komori, vodljivost je malo veća zbog dodatnog otpuštanja iona od membrane koji su ostali od prijašnjih mjerenja.

Usporedbom vodljivosti u PMMA komori s membranom i bez membrane vidimo da nema pretjerane razlike, vodljivost je štoviše malo veća s umetnutom membranom, vjerojatno od rezidualnih iona  $Na^+$  i  $Cl^-$  koji su posljedica nemogućnosti potpunog čišćenja membrane nakon mjerenja. Bez obzira na to, činjenica da se vodljivost nije smanjila unatoč membrani kao fizičkoj barijeri za prolazak iona, znači da membrana ne predstavlja nikakav otpor prolasku iona, što implicira da su nanopore toliko velike da ne mogu biti ionski selektivne. Kako bismo odredili veličinu nanopora radili smo dielektričnu spektroskopiju i iz dielektrične relaksacije odredili veličinu nanopora.

## 4.2 Veličina nanopora

Veličina nanopora određena je prilagodbom dielektrične funkcije na CC funkciju i ekstrapolacijom vremena relaksacije  $\tau$  iz iste. Ioni u periodu između relaksacije difundiraju unutar nanopore zbog sudara s molekulama vode i protuiona, uzimanjem difuzijskog koeficijenta (1.3.39) za gibanje malih iona u vodi i rješavanjem Einstein-Smoluchowski jednadžbe dobili smo veličinu nanopora.

Sustav od pet membrana stavili smo u prvu komoru i dodali  $100\mu\text{L}$  1mM vodene otopine NaCl. Prilagodbom opisanom u poglavlju 3, dobili smo jedan VF relaksacijski mod iz kojeg smo išitali parametre dielektrične funkcije. Dielektrična funkcija je prikazana odvojeno kao realni i imaginarni dio na sljedećim slika.

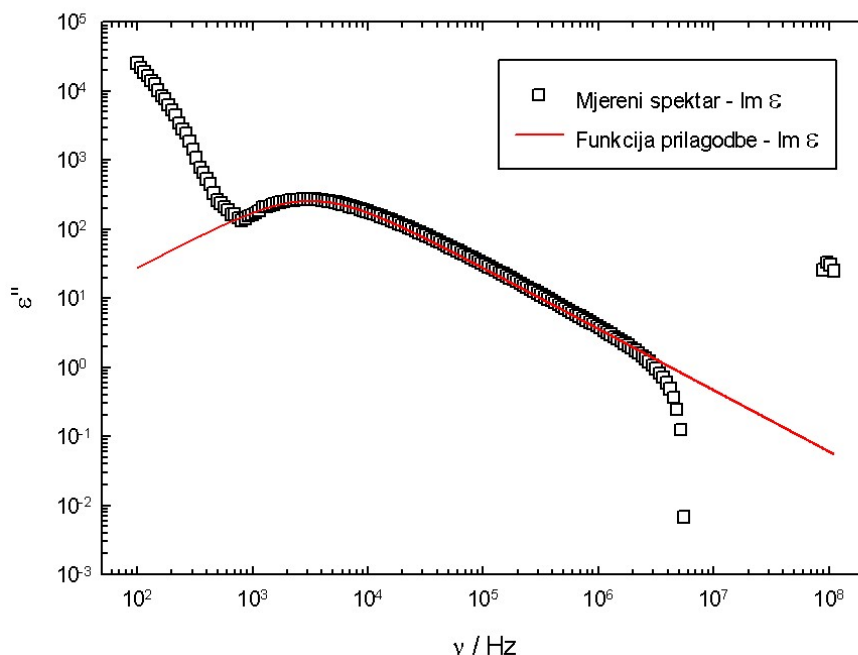


Slika 4.2.5: Realni dio spektra, CC funkcija na koju smo prilagodili mjernje je pokazana crvenom linijom, mjerenje nakon oduzeze pozadine crno-bijelim kvadratićima. Prilagodba je najbolja u rasponu frekvencija 1 kHz - 1 MHz. Odstupanje od prilagodbe na visokim frekvencijama je posljedica rezonancije pobude i komore, na niskim frekvencijama slutimo mogući NF mod ali je on izvan radnog područja pa nije opaziv.

Parametri koji daju ovu prilagodbu dani su u tablici (4.2.1).



### Prilagođeni imaginarni dio dielektrične funkcije 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana



Slika 4.2.6: Imaginarni dio spektra, CC funkcija prilagodne prikazana je crvenom linijom, mjerenje nakon oduzete pozadine crno-bijelim kvadratićima. Prilagodba je dobra u rasponu od 1 kHz do iznad 1 MHz, na višim frekvencijama odstupanja su zbog rezonancije pobude i komore, na nižim opet vidimo mogućnost postojana NF moda, ali na frekvencijama van nama uočljivog područja.

	$\Delta\epsilon/pF$	$1 - \alpha$	$\tau_0 / \mu s$
Vrijednosti	609,22	0,8882	5,0512

Tablica 4.2.1: Eksperimentalno određeni parametri dielektrične Cole Cole funkcije,  $\Delta\epsilon$  je jačina dielektričnog procesa,  $1 - \alpha$  je širenje relaksacijskog procesa oko srednjeg vremena (kritični eksponent), a  $\tau_0$  je srednje vrijeme relaksacije

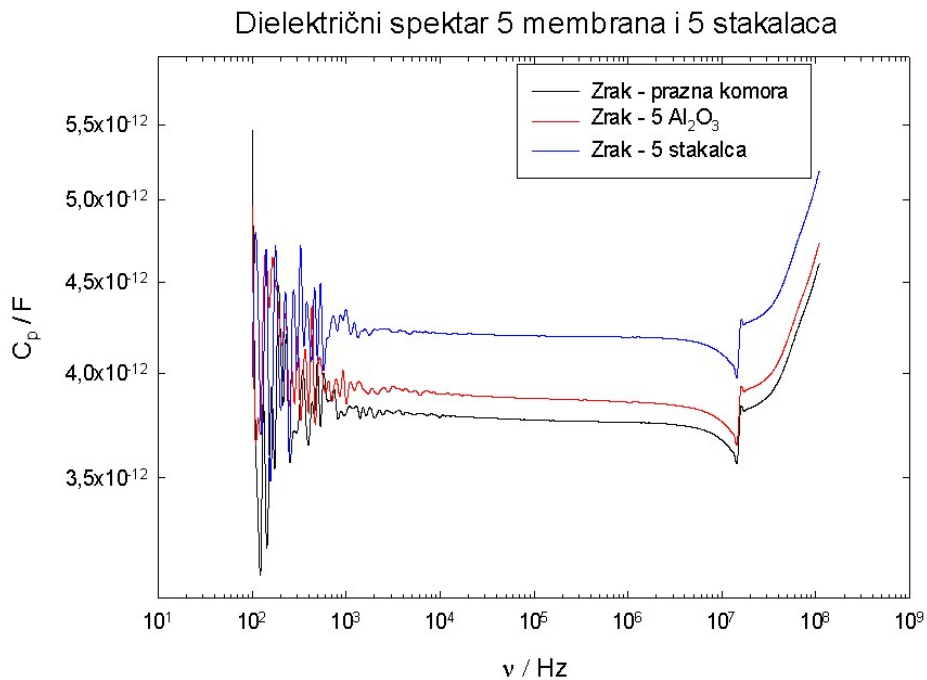
Oduzeta pozadina odgovara vodenoj otopini 2,1 mM NaCl, o ovome će biti više riječi u poglavlju 4.4. Veličinu nanopora izračunali smo ubacivanjem izmjerenog relaksacijskog vremena  $\tau_0$  u Einstein-Smoluchowski jednadžbu difuzije (1.3.65). Difuzijska konstanta je dana u (1.3.39). Veličina nanopore iznosi 100 nm. To je puno prevelika nanopora da bi mogla pokazati ivakvu selektivnost prema ionima, čak ne može biti selektivna i za makromolekule poput DNA.

Kompleksna dielektrična funkcija našeg sustava pet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana, s izmjerenim parametrima je:

$$\delta\epsilon(\omega) = 690,22 \frac{1}{(1 + 5,0512 \times 10^{-6} i\omega)^{0,8882}} \quad (4.2.1)$$

### 4.3 Dielektrična konstanta nanoporozne membrane

Kako bi odredili dielektričnu konstantu nanoporozne membrane  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , potrebno je bilo napraviti sendvič membrane kako bi one bile u kontaktu s obje elektrode. Kako je razmak između elektroda u prvoj komori  $1\text{mm}$ , a debljina jedne membrane  $200\mu\text{m}$ , stavili smo pet membrana jednu na drugu i snimili dielektrični spektar u rasponu frekvencija  $100\text{Hz} - 110\text{MHz}$ . Radi usporedbe, isti smo proces ponovili sa komadićima stakla. Rezultati su prikazani na sljedećoj slici.

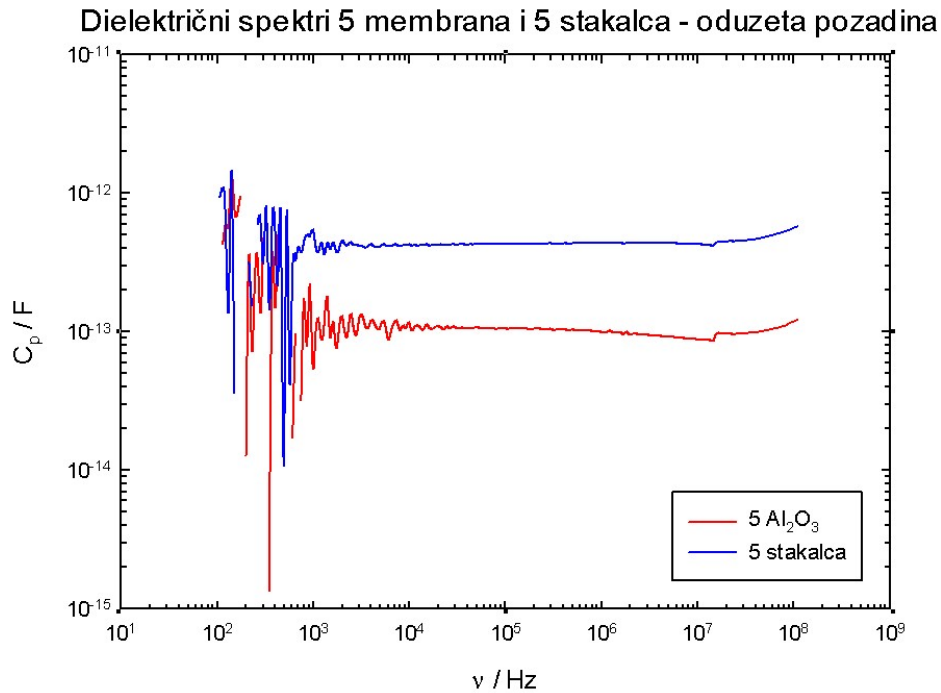


Slika 4.3.7: Dielektrični spektar prazne komore prikazan je crnom linijom, služi kao pozadina. Dielektrični spektar 5 naslaganih membrana prikazan je crvenom linijom, a stakalca plavom. U sva tri slučaja imamo velik šum na niskim frekvencijama, na visokim frekvencijama imamo rezonanciju s komorom pa taj dio spektra zanemarujemo

Za izračun dielektrične konstante morali smo odabrati područje u kojem je ponašanje kapaciteta, a time i konstante, linearno. Prije toga potrebno je oduzeti pozadinu (zrak), kako bi dobili spektar koji uključuje samo membrane ili staklo. Spektri nakon oduzimanja zraka prikazani su na sljedećoj slici.

Odabrana frekvencija za očitavanje kapaciteta je  $\nu = 1\text{MHz}$ , iz čega je dielektrična konstanta izračunata prema:

$$C_p = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (4.3.2)$$



Slika 4.3.8: Dielektrični spektri membrana (crveno) i stakalca (plavo), nakon oduzimanja pozadine (zraka). Vidimo i dalje znatan šum na niskim frekvencijama i smanjenu rezonanciju na višim frekvencijama koja se "pokratila" oduzimanjem kapaciteta zraka; prekinuti dijelovi na niskim frekvencijama su ispali negativni nakon oduzimanja zraka, to možemo zanemariti s obzirom da nam to područje nije fizikalno značajno

odnosno:

$$\epsilon_r = \frac{C_p d}{A \epsilon_0} \quad (4.3.3)$$

pri čemu je  $C_p$  izmjereni kapacitet na frekvenciji 1 MHz,  $d$  ukupna debljina sustava membrana, odnosno stakalaca, koja odgovara razmaku elektroda i  $A$  površina takvog sustava. Površina je izračunata mobilnom aplikacijom *ImageMeter*<sup>TM</sup> [23]. Izračunate dielektrične konstante dane su u sljedećoj tablici:

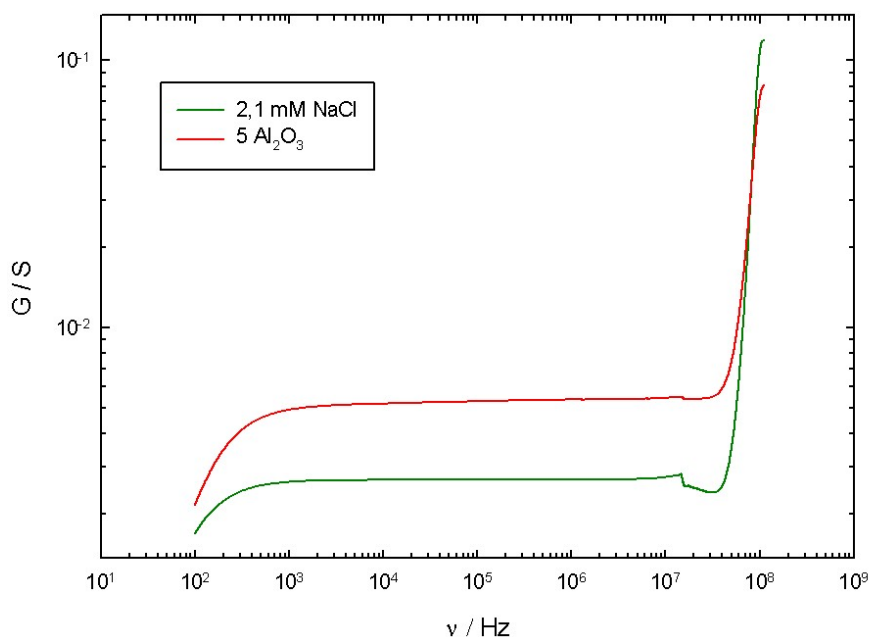
Materijal	Izmjerena dielektrična konstanta	Teorijska dielektrična konstanta [24]
Alumina	8,22	9,1
Staklo	8,93	3,75 - 9,5

Tablica 4.3.2: Izmjerene dielektrične konstante za aluminu i staklo, teorijska predviđanja prema [24], za staklo je dano više vrijednosti ovisno o vrsti stakla. Dielektrična konstanta alumine izmjerena je uz odstupanje od 9,6%, izmjerena vrijednost stakla upada u raspon teorijskih predviđanja.

#### 4.4 Usporedba admitancijskih spektara – uзорak i pozadina

Kao što je spomenuto u poglavlju 4.2, oduzeta pozadinska vodljivost odgovara vodljivosti otopine NaCl, koncentracije 2,1 mM. Radi boljeg shvaćanja uzroka pozadinskih smetnji, odlučili smo usporediti admitancijske spektre sustava pet nanoporoznih membrana  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i 2,1 mM vodene otopine NaCl. Rezultati su odvojeni u spektre vodljivosti i kapaciteta.

Spektri vodljivosti 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrana i 2,1 mM vodene otopine NaCl



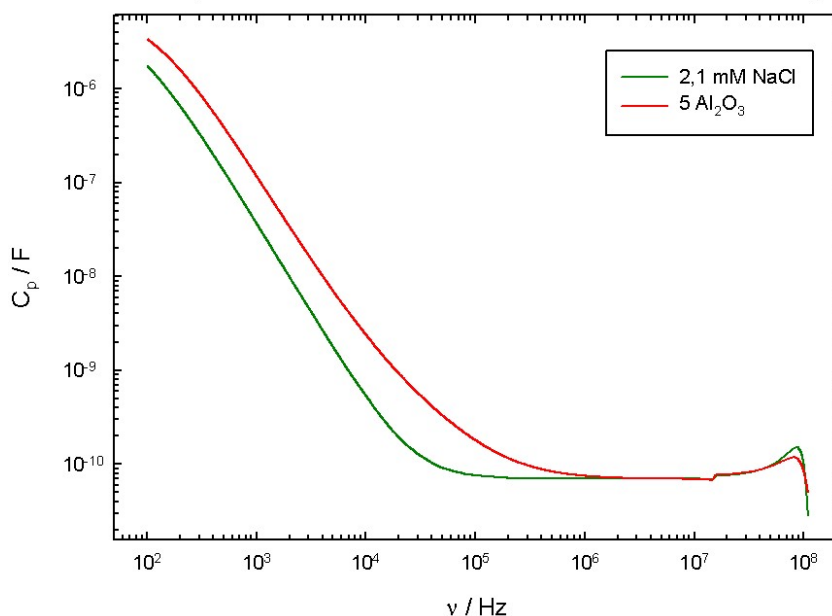
Slika 4.4.9: Spektar vodljivosti 2,1 mM NaCl (zeleno) znatno se razlikuje od mjerenog spektra vodljivosti 5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrana (crveno); područje preklapanja na visokim frekvencijama ne uzimamo u obzir kao i približavanje na niskim frekvencijama jer nisu fizikalno značajna

Iz usporedbe vodljivosti oduzete pozadine pri prilagodbi na CC funkciju vidimo da postoji znatna razlika između jedne i druge vodljivosti. Nakon ovoga, logično je bilo usporediti i dielektrične spektre 2,1 mM vodene otopine NaCl i mjerenog dielektričnog spektra pet  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrana. Rezultati su dani na slici (4.5.8).

S druge strane, ta pozadina (2,1 mM) daje najbolju prilagodbu na relaksacijsku funkciju. Iščitavanjem vrijednosti vodljivosti sustava membrana i traženjem otopine kojoj to odgovara, ispostavilo se da se radi o 4,4 mM vodenoj otopini NaCl, što je duplo više od ekstrapolirane pozadine, odnosno duplo veća koncentracija iona  $\text{Na}^+$  i  $\text{Cl}^-$  u otopini. Usporedba admitancija prikazana je na slikama (4.4.9) i (4.4.10).

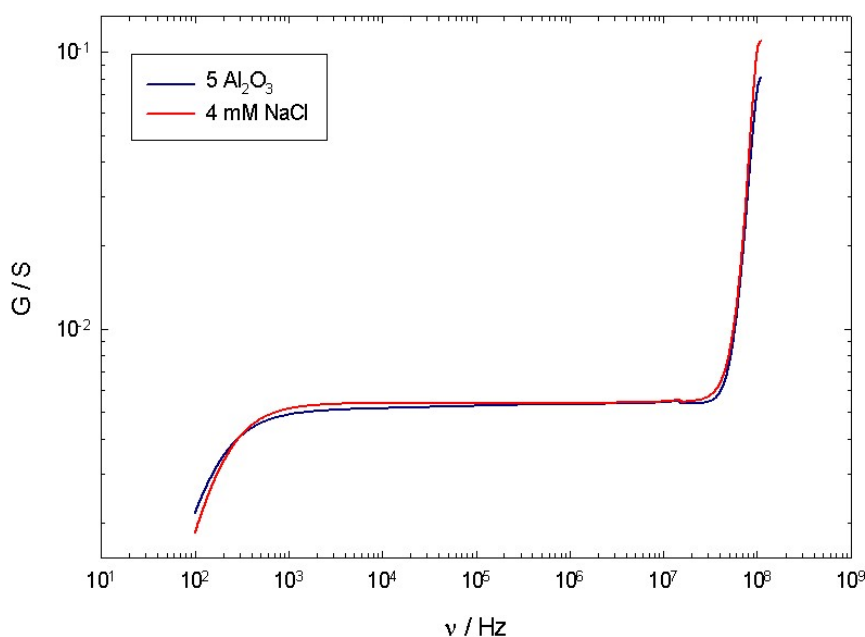
Preklapanje spektra vodljivosti 4,4 mM vodene otopine NaCl i spektra sustava mem-

Dielektrični spektar 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana i 2,1 mM vodene otopine NaCl



Slika 4.4.10: Dielektrični spektar također pokazuje različite vrijednosti za sustav Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana (crveno) i 2,1 mM vodenu otopinu NaCl (zeleno)

Spektri vodljivosti 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana i 4,4 mM vodene otopine NaCl

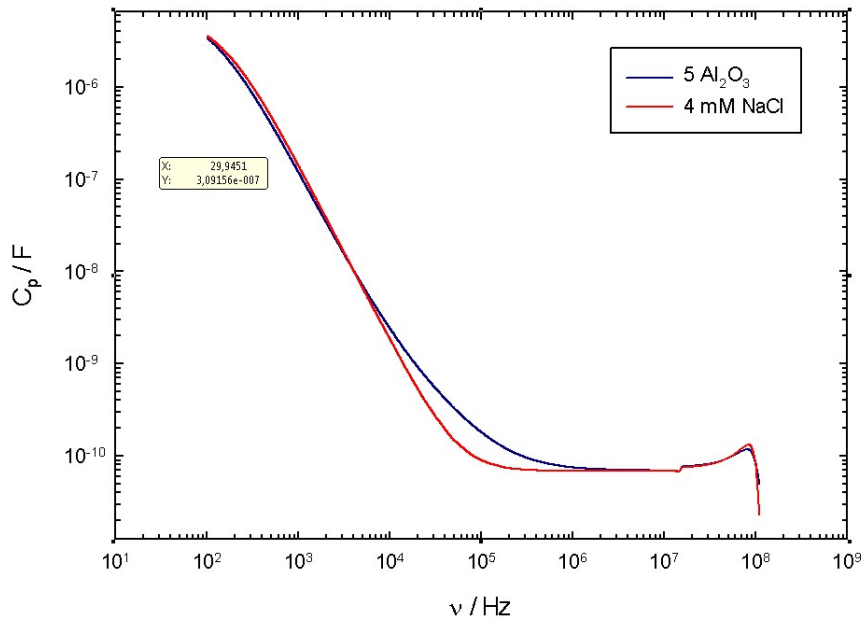


Slika 4.4.11: Spektar vodljivosti pet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana (plavo) i 4,4mM NaCl (crveno)

brana Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pokazuje vrlo dobro preslikavanje. Moguće objašnjenje ovog je u tome što su neki ioni zarobljeni unutar pore i zapravo ne utječu na pozadinu, iz tog razloga je ekstrapolirana pozadina u procesu prilagodbe mjerenja na CC funkciju manje koncentracije za koncentraciju iona koji su zaključani unutar pore.

Odvajanje kapaciteta, odnosno porast polarizacije u području 10 kHz do 1 MHz (slika

Dielektrični spektar 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana i 4 mM vodene otopine NaCl



Slika 4.4.12: Dielektrični pet Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrana (plavo) i 4,4mM NaCl (crveno), u području između 10 kHz do 1 MHz vidimo odvajanje kapaciteta sustava membrana od otopine, odnosno u tom područja prisutna je neka dodatna polarizacija u sustavu koja povećava dielektričnu konstantu sustava membrana

4.4.10), posljedica je Maxwell-Wagner površinske polarizacije. Očito je na tim frekvencijama prisutno međudjelovanje vezanih naboja među porama koje uzrokuje dodatnu polarizaciju u sustavu. Na većim frekvencijama ta interakcija ne može pratiti brzinu promjene smjera električnog polja te iščezava, dok je na niskim frekvencijama zasjenjena drugim interakcijama u sustavu koje trnu na frekvenciji iznad 10 kHz.

## 5 Zaključak

Mjerenjem vodljivosti membrane u rasponu koncentracija vodene otopine NaCl  $1\mu M$  –  $1M$  i vodljivosti istih otopina u različitim komorama pokazali smo da je bazni argument za pojavu ionske selektivnosti u radu *Feng et al, 2015*. objavljen u časopisu *Nature*, moguće osnovan na potpuno drugom efektu, odnosno, saturacija je posljedica nemogućnosti zaštite otopine od utjecaja okoline, a ne površinski vezanih naboja unutar nanopore. To postavlja pitanje i same ionske selektivnosti koja se kasnije spominje u radu. Isti efekt u drugim radovima pripisan je drugim rezultatima, primarno promjeni nagiba I-V karakteristike pri promjeni smjera električnog polja. Korištenjem različitih komora uspješno smo snizili zagađenje otopine za dva reda veličine, ali i tamo smo onda primjetili saturaciju vodljivosti.

Primjetili smo vrlo malen doprinos membrane otporu prolaska ionske struje što je dalo naslutiti iznimno velike nanopore. Daljnim istraživanjem naše nanoporozne membrane  $Al_2O_3$  ustanovili smo kako su naše nanopore uistinu puno prevelike, 100 nm, te kao takve ne mogu biti korištene u svrhu desalinacije, odnosno ionske selektivnosti ili nekih drugih primjenjenih koncepata baziranih na interakciji nanopore s uzorkom. Mjerenjem dielektrične konstante dobili smo vrijednost koja se slaže s teorijski očekivanim vrijednostima, time smo potvrdili da je riječ o nanopori  $Al_2O_3$ . Isti rezultat dobili smo i za dielektričnu konstantu stakla koje je zbog sličnih dimenzija korišteno za usporedbu.

Analiza mjerenog admitancijskog spektra i pozadine oduzete prilikom prilagodbe spektra na Cole-Cole funkciju primjetili smo da je vodljivost pozadine puno manja od one koja bi odgovarala vodljivosti i permitivnosti mjerenog uzorka. Daljnom analizom pokazali smo da vodljivost sustava pet membrana odgovara 4,4 mM vodenoj otopini NaCl, to objašnjavamo efektivno manjom koncentracijom iona koji sudjeluju u polarizaciji elektroda, odnosno manjim doprinosom vodljivosti zbog iona koji su zaključani unutar pore.

Usporedbom dielektričnog spektra 4,4 mM vodene otopine NaCl i dielektričnog spektra sustava membrana primjetili smo dodatni doprinos dielektričnoj konstanti na frekvenciji od 10 kHz do 1 MHz, taj doprinos dolazi od nove polarizacije u sustavu koja se ne javlja na ostalim frekvencijama. To smo objasnili kao Maxwell-Wagner površinsku (graničnu) polarizaciju.

## 6 Metodički dio

### 6.1 Interaktivno-istraživački usmjerena nastava

Kirchoffova pravila su izborna tema za trogodišnji program fizike u svim strukovnim školama, ne izvode se prema dvogodišnjem programu fizike za strukovne škole, dok su za četverogodišnji program fizike u gimnazijama i četverogodišnji program fizike u strukovnim školama obavezno gradivo pod cjelinom **Električna struja**. Nastavna jedinica se obrađuje u 2. razredu, prije čega se obrađuju jedinice: *Jakost i smjer električne struje, Gustoća struje, Električni otpor, Ohmov zakon, Ovisnost otpora o temperaturi, Izvori napona, Napon izvora i unutrašnji otpor* te nastavna cjelina **Elektrostatika** [25].

Svaka nastavna jedinica izvodi se interaktivno i istraživački. Pod interaktivno podrazumijevamo interakciju između učenika i profesora i učenika međusobno. Na taj način učenici su uključeni u predavanje te svi aktivno sudjeluju u nastavi. Istraživački usmjerena nastava podrazumijeva da učenici razvijaju konceptualne i matematičke modele samostalno uz pomoć nastavnika kroz usmjeravanje. Neke od interaktivnih metoda uključuju: razrednu raspravu, konceptualna pitanja s karticama, kooperativno rješavanje zadataka u manjim skupinama, interaktivno izvođenje pokusa, računalne interaktivne metode. Istraživački usmjerena nastava važna je za učeničko razvijanje kritičkog promišljanja i logičkog zaključivanja, razvijanje eksperimentalnih vještina, razumijevanje prirode znanosti i načina formiranja znanstvenog znanja. Učenici u istraživački usmjerenoj nastavi: traže odgovore na znanstvena pitanja, formuliraju i testiraju hipoteze, osmišljaju i provode pokuse, samostalno zapisuju svoja predviđanja, opažanja i zaključke te prezentiraju drugima svoje rezultate i argumentirano ih brane. Ovisno o učeničkoj "slobodi" u istraživanju, istraživački pristup dijelimo na: **otvoreno** istraživanje – učenici posve samostalno istražuju (bolje za napredne manje grupe i projekte) i **vođeno** istraživanje – puno usmjeravanja i nastavničkog vođenja (glavni oblik istraživanja u razredu). Istraživački usmjerena nastava ima dobro definiran ustroj sata i sastoji se od (i) uvodnog dijela – otvaranja problema, upoznavanje nove pojave, (ii) središnjeg dijela – vođeno istraživanje, matematički opis, konstrukcija modela i (iii) završnog dijela – evaluacija i primjena modela, konceptualna pitanja.

U uvodnom dijelu sata otvaramo problem pitanjem ili pokusom i prikupljamo učeničke



ideje. U ovom dijelu sata poželjno je novu pojavu pokazati pokusom i po mogućnosti povezati ga sa svakodnevnim iskustvom ili prijašnjim znanjem. Ovaj dio sata ujedno daje i motivaciju za promatrani problem. Središnji dio sata počinje istraživačkim pitanjem. "Kako istražiti neku pojavu ili opisati neki koncept?", ovdje učenici predlažu pokuse, izvode ih ili promatraju, opisuju te daju predviđanja, konstatiraju opažanja i analiziraju rezultate. Učenici u središnjem dijelu sata također upoznaju i znanstvene metode i razvijaju sposobnosti logičkog zaključivanja itd. U završnom dijelu sata evaluiramo novo znanje kod učenika i provjeravamo ostvarenost obrazovnih ishoda. Evaluacija se može vršiti konceptualnim pitanjima ili zadacima. Pri sastavljanju konceptualnih pitanja treba voditi računa o tome da: pitanja nisu trivijalna ali ni preteška, da ponuđeni odgovori nude tipične konceptualne greške u razmišljanju i da nakon odgovora učenici međusobno diskutiraju o odgovoru.

## **6.2 Priprema za nastavni sat - Kirchoffova pravila**

Ova priprema pisana je za drugi razred tehničke škole s četverogodišnjim programom fizike, dakle za ovaj kurikulum, nastavna jedinica *Kirchoffova pravila* je obavezna. Predviđeno vrijeme za ovu nastavnu jedinicu je 1 sat.

### **Obrazovni ishodi:**

- Navesti i objasniti Kirchoffova pravila
- Razvijati sposobnost logičkog zaključivanja
- Razvijati sposobnost kritičkog razmišljanja
- Primijeniti Kirchoffova pravila

### **Odgojni ishodi:**

- Izražavanje vlastitog mišljenja
- Razvijanje demokratičnosti
- Razvijanje parlamentarnosti
- Razvijanje interesa za znanost

**Vrsta nastave:** Interaktivna i istraživački usmjerena nastava

### Nastavne metode:

- Demonstracija pokusa
- Metoda razgovora – usmjerena rasprava
- Metoda pisanja/crtanja

### Oblici rada:

- Frontalni

### Korelacija s drugim predmetima:

- Osnove elektrotehnike - 1. razred

### Nastavna pomagala i sredstva:

- Ploča, kreda, izvor napona, tri ampermetra, tri voltmetra, vodiči, tri otpornika

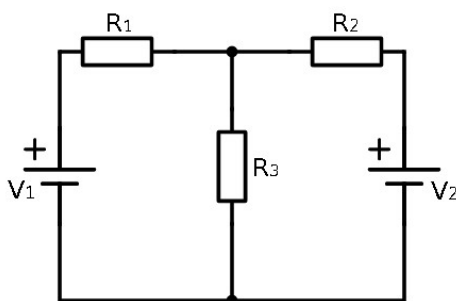
## TIJEK NASTAVNOG SATA

### 1) Uvodni dio, otvaranje problema, prikupljanje ideja, upoznavanje pojave:

Uvodni problem: **Kako biste odredili iznose struja koje prolaze kroz svaku granu ili padove napona na pojedinom elementu?**

→Prikupljamo učeničke ideje

→ Nacrtamo shemu na ploču (Slika 6.2.1).



Slika 6.2.1: Početna shema

→ Slične sheme mogu se naći u mnogim sklopovima i električnim uređajima, koje koristimo u svakodnevnom životu, te nam je važno znati kako ih riješiti.

→Danas ćemo vidjeti kako se može izračunati struja u pojedinoj grani strujnog kruga.

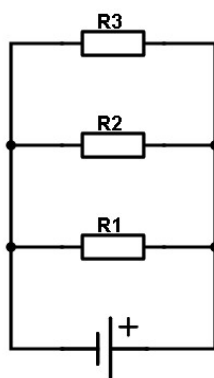
→ Na ploču pišemo naslov "Jakost struje i padovi napona unutar razgranatog strujnog kruga".

→ Iskazujemo definiciju čvora i petlje u strujnom krugu i tražimo jednog od učenika da ih pokaže na shemi.

## 2) Središnji dio, konstrukcija modela – fizikalni i matematički opis pojave:

Istraživačko pitanje 1: **Kolika je jakost struje prije i poslije grananja?**

→ Uzmimo za početak jednostavniji primjer (Slika 6.2.2)



Slika 6.2.2: Jednostavnija shema

**Na strujnom krugu na ploči, kakav je odnos struja u glavnoj i u sporednim granama?**

→ Skupljamo učeničke ideje.

→ Učenici zaključuju da je struja u glavnoj grani veća nego u sporednim.

**Kako biste to provjerili?**

→ Učenici osmišljaju pokus: spajamo strujni krug prema slici i dodajemo ampermetar u seriju sa svakim otpornikom.

**Što očekujete kakve će biti vrijednosti struja u svakoj grani?**

→ Ovdje ne tražimo predviđanja konkretnih vrijednosti nego relativne vrijednosti struja u odnosu na otpor u grani

→ Učenici iznose svoja predviđanja

→ Palimo strujni krug.

**Što ste primjetili? Kakve su struje u pojedinim granama?**

→ Učenici iznose svoja opažanja, skiciraju pokus i zapisuju izmjerene vrijednosti u tablicu.

### **Kako se odnose struje prije i poslije čvora?**

→ Učenici formuliraju prvi Kirchoffov zakon.

→ Iskazujemo prvi Kirchoffov zakon riječima: Zbroj struja koje ulaze u čvor jednak je zbroju struja koje izlaze iz čvora.

### **Istraživačko pitanje 2: Koliki je zbroj napona izvora i padova napona na pojedinim otpornicima i napona baterije?**

#### **Na strujnom krugu na ploči, kakav je odnos padova napona na pojedinim otpornicima i napona baterije?**

→ Skupljamo učeničke ideje.

#### **Kako biste to provjerili?**

→ Učenici osmišljaju pokus: spajamo strujni krug prema slici i dodajemo voltmetar paralelno na svaki otpornik.

#### **Što očekujete kako će se odnositi vrijednosti padova napona u svakoj grani?**

→ Učenici iznose svoja predviđanja.

#### **Što očekujete kakav će biti odnos padova napona na otpornicima u strujnom krugu i napona baterije?**

→ Učenici iznose svoja predviđanja.

→ Palimo strujni krug.

#### **Što ste opazili?**

→ Učenici iznose svoja opažanja.

#### **Koja je veza između padova napona na otpornicima i napona koji daje baterija?**

→ Vodimo učenike do zaključka da je pad napona na svakom otporniku jednak naponu baterije.

#### **Kako se odnose padovi napona otpornika jedne petlje i napon izvora u istoj petlji?**

→ Učenici formuliraju drugi Kirchoffov zakon.

→ Iskazujemo drugi Kirchoffov zakon riječima: zbroj svih padova napona u zatvorenoj petlji jednak je elektromotornom naponu izvora u toj petlji.

→ Dosad smo razmatrali strujne krugove s idealnim baterijama. Međutim, realne baterije također imaju neki otpor. Taj otpor zovemo unutarnji otpor i obično ga

označavamo s malim slovom "r". Pri rješavanju strujnih krugova s realnim baterijama, moramo uključiti i unutarnji otpor u račun. Unutarnji otpor dodajemo u seriju s baterijom i bateriju tretiramo kao serijski spoj idealne baterije i otpornika.

→ Sumiramo oba pravila i kažemo da su to Kirchoffova pravila koja se koriste pri računanju struja u pojedinim granama i padova napona na elementima strujnog kruga.

→ Proširujemo naslov s "–Kirchoffova pravila".

→ Vidjeli smo da je ukupna struja kao i ukupan napon očuvan unutar strujnog kruga.

**Možete li Kirchoffova pravila povezati s nekim zakonima koje smo učili na fizici, a koji govore o očuvanju fizikalnih veličina?**

→ *Učenici povezuju gradivo.*

→ Prvi Kirchoffov zakon, posljedica je zakona očuvanja naboja. Ukupna količina naboja u zatvorenom sustavu je očuvana veličina. → Zamislimo pozitivan naboj  $q$  koji prolazi kroz cijelu strujnu petlju. Prolaskom kroz bateriju, naboj  $q$  dobiva energiju  $q\epsilon$ , a prolaskom kroz otpornik gubi energiju  $-qIR$ . S obzirom da se vrati na isto mjesto nakon što obiđe petlju (petlja je zatvorena), njegova energija na kraju mora biti jednaka energiji na početku (energija ovisi o potencijalu točke u kojoj se nalazi). Ukupna promjena energije naboja  $q$  prolaskom kroz cijelu petlju mora biti 0. Drugi Kirchoffov zakon je posljedica zakona očuvanja energije.

→ Na nacrtanoj shemi s početka pokažemo kako ide rješavanje strujnog kruga primjenom Kirchoffovih pravila.

1. Označimo sve elemente strujnog kruga, poznate i nepoznate
2. U svakoj petlji i grani odaberemo i označimo smjer struje. Odabir smjera je proizvoljan.
3. Na čvorovima primijenimo prvo Kirchoffovo pravilo i napišemo pripadne jednadžbe.
4. Za svaku petlju primijenimo drugo Kirchoffovo pravilo i napišemo pripadne jednadžbe.
5. Riješimo jednadžbe.

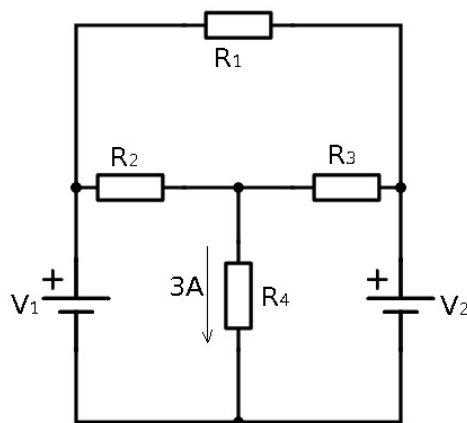
3) Završni dio, primjena modela – korištenje novostečenog znanja u novim situacijama, provjera ostvarenosti obrazovnih ishoda:

→ U završnom dijelu učenici rješavaju zadatke i odgovaraju na konceptualna pitanja.

1. Nakon rješavanja strujnog kruga za iznos jedne od struja dobijete negativnu vrijednost. Kako to interpretirate?

→ Ako je dobivena struja negativnog predznaka, to znači da je pretpostavljeni smjer struje kriv, te struja ide u suprotnom smjeru.

2. Na strujnom krugu odredite iznos i smjer struja kroz ostale otpornike i napon baterije  $V_1$ , vrijednosti otpornika su  $R_1 = 1\Omega$ ,  $R_2 = 3\Omega$ ,  $R_3 = 2\Omega$ ,  $R_4 = 4\Omega$ , napon baterije  $V_2 = 20V$ .



Slika 6.2.3: Zadatak 2.

→ Odaberemo petlju dolje desno, pretpostavimo da je smjer struje obrnut od kazaljke na satu i označimo ga. U tom smjeru obilazimo petlju. Pišemo:

$$20 = 2 * I_3 + 3 * 4 \quad (6.2.1)$$

$$I_3 = 4A \quad (6.2.2)$$

→S obzirom da smo dobili struju s pozitivnim predznakom možemo zaključiti da je odabrani smjer struje dobar. Na čvoru u sredini primjenimo prvi Kirchoffov zakon i zapišemo struju kroz otpornik  $R_2$ :

$$I_2 = I_3 - I_4 \quad (6.2.3)$$

$$I_2 = 1A \quad (6.2.4)$$

→ Preostalo je još naći struju kroz otpornik  $R_1$ . U donjoj grani gornje petlje (srednja grana ukupno), smjer struje je prema lijevo. Pretpostavimo da je smjer struje u gornjoj petlji onda u smjeru kazaljke na satu. Obilazimo u istom smjeru i pišemo drugi Kirchoffov zakon:

$$I_1 R_1 = I_3 R_3 + I_2 R_2 \quad (6.2.5)$$

$$I_1 = 11A \quad (6.2.6)$$

→ Pretpostavljeni smjer struje je dobar. Preostalo je još naći napon koji daje baterija  $V_1$ . Odaberemo vanjsku granu strujnog kruga, sada znamo da je smjer struje obrnut od kazaljke na satu. Primjenjujemo drugi Kirchoffov zakon:

$$20 = 11 * 1 + V_1 \quad (6.2.7)$$

$$V_1 = 9V \quad (6.2.8)$$

## Literatura

- [1] Radić, D. Osnove fizike čvrstog stanja. Skripta za internu upotrebu. PMF Zagreb, FO, 2016.
- [2] Griffiths, D.J. Introduction to electrodynamics: Pearson new international edition. 4th ed. Noida: Pearson Education, Inc. 2013.
- [3] Raicu, V. & Feldman, Y. Dielectric Relaxation in Biological Systems: Physical Principles, Methods, and Applications. 1st ed. New York: Oxford University Press, 2015.
- [4] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. SAD: John Wiley & Sons, Inc. 2005.
- [5] Böttcher, C.J.F. & Bordewijk, P., Dielectrics in Time-Dependent Fields. Amsterdam: Elsevier, 1992.
- [6] Fröhlich, H., Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford: Clarendon Press, 1958.
- [7] Hill, N.E., Yaughan, W.E., Price, A., and Davis, M., Dielectric Properties and Molecular Behaviour. London: Van Nostrand Reinhold, 1969.
- [8] Debye, P., Polar Molecules. New York: The Chemical Catalog Company, Inc., 1929.
- [9] Davidson D.W. and Cole, R.H., Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and npropanol. J. Chem. Phys., 1951, 19: 1484–1490.
- [10] Cole K.S. and Cole, R.H., Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics. J. Chem. Phys., 1941, 9: 341–351.
- [11] Atkins, P.W., Physical Chemistry. 5th ed. SAD: Oxford University Press, 1995.
- [12] Muthukumar, M. Polymer Translocation. 1st ed. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [13] Robson Wright, M. An Introduction to Aqueous Electrolyte Solutions. 1st ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Ltd. 2007.



- [14] Buljan, M. et al. Self-assembling of Ge quantum dots in an alumina matrix. *Physical Review B* 82, 235407, 2010.
- [15] Pinto, S.R.C. et al. Formation of void lattice after annealing of Ge quantum dot lattice in alumina matrix. *Applied Physics Letters* 97, 173113, 2010.
- [16] Grgičin, D. Dinamika i struktura otopina soli deoksiribonukleinske kiseline: utjecaj valencije protuiona. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2015.
- [17] Feng, J. et al. Single-layer MoS<sub>2</sub> nanopores as nanopower generators. *Nature* 536, 197–200, 2016.
- [18] Dielectric Spectroscopy Centre Manual, Zagreb, 2009.
- [19] Baker-Jarvis, J. & Jones, C.A. & Riddle, B. Electrical Properties and Dielectric Relaxation of DNA in Solution. NIST Technical Note 1509. Boulder : 1998.
- [20] Tomić, S. et al. Screening and Fundamental Length Scales in Semidilute Na-DNA Aqueous Solutions. *Physical Review Letters*. PRL 97, 098303, 2006.
- [21] Rollings, R.C. & Kuan, A.T. & Golovchenko, J.A. Ion selectivity of graphene nanopores. *Nature Communications* 7, 11408, 2016.
- [22] Cervera, J. et al. Ionic conduction, rectification, and selectivity in single conical nanopores. *The Journal of Chemical Physics* 124, 104706, 2006.
- [23] Dirk Farin - Algorithmic Research, (3.10.2017.), ImageMeter, <http://dirk-farin.net/projects/ImageMeter/manual.html>
- [24] Lide, D.R. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [25] Nacionalni centar za vanjsko vrednovanje i obrazovanje. (25.9.2017.), Nastavni planovi i programi za gimnazije i strukovne škole, <https://www.ncvvo.hr/nastavni-planovi-i-programi-za-gimnazije-i-strukovne-skole/>