

Programul:	IDEI
Tipul proiectului:	Proiecte de cercetare exploratorie
Cod proiect:	ID_320

RAPORT DE CERCETARE

DENUMIREA PROIECTULUI:

SPECTROSCOPIA DIELECTRICA DE BANDA LARGA, CA METODA COMPARATIVA, NEDISTRUCTIVA SI NEINVAZIVA DE DETERMINARE A COMPUSILOR CU POTENTIAL DE RISC DIN PRODUSELE ALIMENTARE

2008

○ **CUPRINSUL DESCRIERII STIINTIFICE SI TEHNICE**

INTRODUCERE

1. ADAPTAREA CELULEI DE MĂSURĂ

1.1. INTRODUCERE

1.2. COMPENSAREA MARGINII

1.3. PREGĂTIREA PROBEI

2. IDENTIFICAREA PARAMETRILOR DIELECTRICI SI ELECTRO-REOLOGICI ÎN SISTEMELE MACRO-MOLECULARE COMPLEXE ALE PRODUSELOR ALIMENTARE – DEFINIREA NOTIUNII DE PATTERN DIELECTRIC

2.1. INTRODUCERE

2.2. ELECTROSTATICA

2.3. RELAXAREA DIELECTRICĂ

3. OBTINEREA PATTERN-ULUI DIELECTRIC LA PRODUSELE ALIMENTARE SI IDENTIFICAREA DOMENIILOR DE FRECVENTA DE MAXIMA SENSIBILITATE

3.1. DESCRIERE GENERALĂ A TEHNICII SOFTWARE

3.2. RULAREA UNEI MĂSURĂRI

3.3. AFIȘAREA ȘI EXPORTAREA DATELOR

4. DETERMINAREA PRELIMINARA A PARAMETRILOR DIELECTRICI LA PRODUSELE ALIMENTARE SELECTATE

○ **OBIECTIVELE ETAPEI / 2008**

Adaptari hardware si software a spectrometrului dielectric pentru aplicatia de caracterizare a produselor alimentare, pe baza de mostre etalon

Determinarea parametrilor dielectricsi si a parametrilor electroreologici la produse alimentare (vinuri, miere, produse lactate).

Definirea notiunii de pattern dielectric la produse alimentare si identificarea domeniilor de frecventa de maxima sensibilitate.

INTRODUCERE

ALIMENTELE LUATE ÎN STUDIU

VINURILE

Este greu de închipuit conținutul de substanțe chimice care intră în componența vinului. Până în prezent s-au descoperit și se măsoară aproximativ 2000 de componente. Aceste componente chimice sunt prezente în cantități foarte mici, dar totuși ele au o influență directă asupra calităților gustative ale vinului, proporția în care se găsesc particularizând fiecare fel de vin în parte. În principiu, principalele componente ale vinului sunt:

- 80 % apă;
- 8,5 - 15 % alcool, obținut prin fermentarea zahărului din struguri;
- acizi (tartric 2-3 g/l; lactic 2-3g/l; malic 1-1,5g/l; citric 0,025-0,45g/l);
- zahăr (0,5-50g/l), în funcție de tipul vinului;
- componente fenolice (antociane (de care depinde culoarea vinului) și substanțele tanante).

Calitatea vinului este condiționată în mare măsură și de conținutul de glicerol, care este prezent într-o concentrație de 7g/l, cu limite de variație între 5 și 11g/l. Asupra concentrației de glicerol un rol important are temperatura de fermentare a mustului. Aici se are în vedere că ridicarea excesivă a temperaturii influențează negativ calitatea vinului. Se impune ca temperatura de fermentare să nu depășească 20 grade Celsius.

O influență majoră asupra calității vinurilor o are aciditatea volatilă, care se formează în timpul fermentației alcoolice și este influențată de o serie de factori ca: starea de sănătate a strugurilor, prezența bacterilor acetice, gradul de sulfitare, gradul de aerare, etc. Concentrația admisibilă este în jurul de 1g/l.

Bolile vinurilor apar atunci când sunt întruniți toți factorii mai înainte amintiți: prezența microorganismelor (în formă latentă sau activă) existența condițiilor de viață și multiplicare specifice speciei. Mai trebuie menționat un aspect deloc neglijabil, legat de momentul apariției bolii și de modul cum ea evoluează, anume că în vin pot exista, în același timp, mai multe specii de microorganisme (alte populații). Teoretic se pot întâlni două situații:

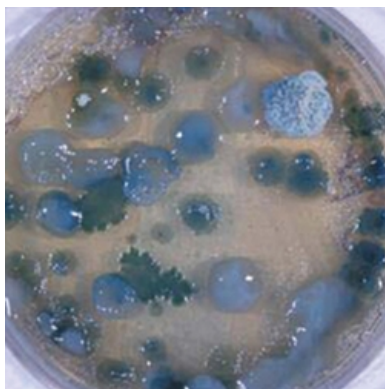
- 1) când populațiile nu pot conviețui împreună și atunci se va multiplica rapid specia cea mai bine adaptată;

- 2) când populațiile pot conviețui, fiecare urmându-și cursul propriu de evoluție.

În practică se întâlnesc o multitudine de situații intermediare, fapt ce are ca efect manifestarea bolii sub forme diferite sau chiar existența simultană a mai multor boli. În mai toate cazurile de îmbolnăviri simptomele apar când deja populațiile de microorganisme s-au multiplicat și au produs schimbări ireversibile în compoziția și gustul vinului. De aceea trebuie reținut că cel mai important "remediu" este prevenirea îmbolnăvirilor. După modul cum apar bolile se poate face o clasificare în funcție de influența pe care o are prezența aerului în contact cu vinul sunt boli provocate de microorganisme aerobe și boli

provocate de microorganisme anaerobe. **Bolile aerobe** își fac apariția frecvent la vinurile noi (tinere) fiind strâns legate de excesul de aer din vas. În evoluția rapidă a acestor boli un rol determinant îl au: neefectuarea la timp a plinului la vasele cu vin (mai ales a celor din lemn), insuficiența dozei de SO₂ liber din vin, tărie alcoolică mai scăzută, păstrarea vinurilor la temperaturi mai mari de 12-14°C etc. Din această grupă sunt cunoscute: floarea vinului și oțetirea vinului. **Floarea vinului** este provocată de drojdii (levuri) care trăiesc la suprafața vinului, în special cele din genul **Candida (Mycoderma)**, dar și din genurile **Hansemula** și **Pichia**. Ele se multiplică cu repeziciune, formând la suprafața vinului din vas, mai întâi mici insule peliculare de culoare albicioasă ca niște flori. Formarea peliculei este însoțită și de modificări compoziționale, gustative și de miros. La început ele sunt puțin sesizabile, drojdiile atacând întâi alcoolul pe care-l transformă în apă și CO₂, apoi acizii (malic și lactic etc.) și alți componenți ai extractului (glicerolul, proteinele). Vinul devine opalescent, apatos, fad, iar când boala avansează mirosul se modifică și el devine "răsuflat" (rânced). Astfel vinul devine impropriu consumului. Boala, deși nu este periculoasă în faza incipientă, prin evoluția sa produce degradarea și declasarea vinurilor și prin dezechilibrul pe care-l poate produce în compoziția lor favorizează apariția altor boli.

Oțetirea vinului (acrirea vinului) este produsă de **bacterii acetice** aparținând genului **Acetobacter**. Acestea încă din faza de început produc modificări grave în compoziția vinului. De aceea boala este mai periculoasă iar la un moment dat imposibil de tratat. Vizual vinul formează o peliculă, de această dată fină, la început transparentă, apoi când devine mai groasă, cenușiu-translucidă-mucilaginoasă. Olfactiv, vinul suspect capătă un miros specific de oțet, care se accentuează pe măsură ce boala avansează și se poate remarca și vizual. Și gustul se modifică, la început puțin sesizabil, devine pregnant când vinul se acrește și capătă gustul de oțet. Bacteriile acetice pot ataca mai multe grupe de substanțe din vin: alcoolii (etanol, glicerol), zaharuri (glucoza), acizi organici (acidul lactic). Însă cea mai importantă este descompunerea alcoolului etilic până la acid acetic și apă. În consecință tăria alcoolică a vinului scade, aciditatea volatilă crește. Trebuie de reținut următorul aspect: odată acidul acetic format în vin, acesta este ireversibil, deci nu sunt mijloace eficiente de tratare.



MIEREA DE ALBINE

"Mierea de albine naturală este produsul care se obține prin centrifugare sau scurgere din fagurii fără puiet". Mierea de albine este: monofloră, atunci când provine din nectarul unei singure specii de flori (salcâm, tei, floarea-soarelui); polifloră, când provine dintr-un amestec natural de nectar recoltat din flori de diferite specii; miere de mană, când provine integral sau în cea mai mare parte din sucurile dulci ale altor părți ale plantelor decât nectarul. Se consideră necorespunzătoare organoleptic mierea cu următoarele defecte: mierea cu impurități, fragmente de cadavre de albine, de ceruri, alte impurități; după condiționare prin decantare și filtrare aceasta miere se poate da în consum; mierea fermentată; mierea caramelizată, cauzată de încălzire la temperaturi ridicate; mierea falsificată.

Mierea care se comercializează în România trebuie să întrunească următorii parametri de calitate: apă - max. 20%; densitate relativă la 20 grade C - 1,417; cenușă - max. 0,5%; zahăr invertit - 75%; zaharoza - max. 7% ; indice diastazic - min.10,9; HMF - max.1%; indice colorimetric - max. 12; zahăr artificial - lipsă; glucoză - lipsă; alte adaosuri - lipsă; Mierea nu trebuie să conțină antibiotice. Sunt acceptate însă următoarele limite : streptomicina max. 20 ppb , tetraciclina max. 10 ppb , sulfonamida max. 10 ppb , cloranfenicol - absent, nitrofuran - absent. Alți indici de calitate sunt: umiditate max. 18%, HMF - max. 1,5. Falsificarea mierii cât și o încărcătură biologică mare duc la respingerea mărfii. Existența pesticidelor este un alt motiv.

Examinarea și analiza mierii se face pentru aprecierea calității și purității ei, pentru stabilirea stării de degradare sau alterare și pentru depistarea falsificărilor. În această pagină vă vom prezenta metodele care se folosesc, cât și normele interne și externe care certifică că produsul este de calitate.

Examenul organoleptic

Examenul organoleptic se referă la culoarea, mirosul, gustul, consistența și puritatea mierii.

- **Culoarea:** se apreciază prin examen vizual la lumina zilei pe o cantitate de 10-15 g de miere, introdusă într-o eprubetă cu diametrul interior de 10 mm. Se poate determina culoarea și cu melascopul, aparat ce stabilește nuanțele mierii. Rezultatele examinării se exprimă în următorii termeni: incoloră, galbenă-deschis, aurie, portocalie, verzuie, roșcată, brună, închisă.
- **Mirosul și gustul:** se apreciază prin mirosire și degustare. În acest caz se indică denumirea plantei dominante și proveniența, precum și eventualele particularități gustative: acrișor, amărui, astringent, etc. Mirosul, gustul se exprimă în plăcut, dulce, caracteristic mierii de albine, slab aromat, etc.
- **Consistența :** se apreciază după modul de scurgere a mierii de pe o lopățică de lemn. Ea poate fi uniformă, fluidă, vâscoasă, cu diferite aspecte de cristalizare. La mierea cristalizată se indică și particularitățile structurale înainte de fluidizare ca: untoasă, cristalizată fin, cristalizată nisipos, cristalizată grosolan.

- **Puritatea** : se apreciază prin examinarea probei de miere care a servit la stabilirea culorii, la lumina directă a zilei și se identifică fragmente de cadavre de albine, de ceruri, etc. Examenul microscopic constă în examinarea sedimentului depus într-o soluție de miere în apă. Pentru acest scop se omogenizează 10 g miere în 20 ml apă distilată. După omogenizare se toarnă în fiole și se centrifughează timp de 4 minute, cu 2500 rotații pe minut. Se decantează 2/3 din conținutul fiecărei fiole, iar restul se amestecă, se omogenizează. Se adună într-o singură fiolă, care se centrifughează din nou, în aceleași condiții. Lichidul clar se decantează, iar sedimentul se întinde pe 2 lame, în câte două fracțiuni pe fiecare. Peste acestea se picură o soluție caldă de glicerină-gelatină 1:1, iar deasupra se aplică o lamelă. Fixarea se face tinând preparatul în poziție orizontală la temperatura de 42 grade C timp de 20 minute. Examinarea se face la un microscop care mărește de aproximativ 350 de ori, stabilindu-se proveniența grăunciorilor de polen, precum și a celorlalte componente din preparat.

ANALIZE FIZICE SI CHIMICE DE LABORATOR

- Înainte de analiză, proba de miere se omogenizează prin agitare cu o baghetă de sticlă sau cu o lingură, iar mierea cristalizată se încălzește în prealabil la aproximativ 45 grade C după care se amestecă, ca și mierea fluidă.
- **Determinarea conținutului în apă:** se face cu refractometrul. Pe prizma inferioară a refractometrului, se aplică o picătură din proba de miere și imediat se închide camera. Cu ajutorul oglinzii se orientează un fascicul de lumină prin deplasarea cremalierei până în momentul în care partea întunecoasă a câmpului vizual ajunge în centrul unde se intersectează liniile vizuale. În acest moment, indicele de refracție se citește pe scală. În funcție de acest indice, cu ajutorul tabelelor care însoțesc refractometrul se stabilește procentul de substanță uscată, respectiv conținutul mierii în apă. La unele refractometre se poate citi direct, pe scală, procentul de apă. La mierea de albine, umiditatea admisă este până la 20%.
- **Greutatea specifică a mierii:** se poate determina la nivelul stupinelor astfel: într-un vas de sticlă se cântărește exact 1 kg de apă, după ce în prealabil i s-a luat tara și se notează nivelul apei. Apoi, vasul se deșartă, se usucă și se umple cu miere până la semn, după care se cântărește. Diferența dintre greutatea vasului cu miere și tara acestuia reprezintă tocmai greutatea specifică a mierii.
- **Determinarea cenușei:** Se face prin calcinarea unei probe de 10 g miere, într-un creuzet. Mai întâi se evaporă pe o baie de apă, se carbonizează la o flacără slabă și apoi se calcinează. Se răcește în exicator și se întărește treptat, până se ajunge la masă constantă.
- **Determinarea acidității:** ajută la aprecierea gradului de prospețime a mierii. Aciditatea mierii se exprimă în grade de aciditate, adică numărul de centimetri cubi de NaOH n/10 necesari să neutralizeze aciditatea din 10 g de miere.
- **Determinarea zahărului invertit (reactia Elser):** Glucoza și fructoza în stare liberă au capacitatea de a reduce sulfatul de cupru în mediu alcalin și cald, pe care-l transformă în

oxid cupros. Cantitatea de oxid cupros ce se formează în condiții de lucru specifice, este proporțională cu concentrația celor două zaharuri reducătoare din soluția de cercetat.

- **Determinarea zaharozei (metoda Elser):** Se determină zahărul direct reducător înainte și după invertire (hidroliză acidă), iar prin diferență se calculează zaharoza.
- **Determinarea indicelui diastazic:** În mierea naturală de albine există mai multe enzime. Amilaza este enzima cu cea mai mare rezistență la tratarea termică, aceasta fiind ultima care se distruge. Pe baza acestei însușiri, amilaza poate fi folosită ca test general de apreciere (indice enzimatic, sau diastazic) a calității mierii naturale. Mierea naturală supusă unui tratament termic brutal va avea indicele diastazic cu valori reduse sau chiar zero. Același lucru se constată și la mierea falsificată. La baza determinării indicelui diastazic stă determinarea activității amilazei. Indicele diastazic se definește ca numărul de ml dintr-o soluție de amidon 1% care a fost transformat în dextrină în timp de o oră, la temperatura de 45 grade C și pH optim, de către amilaza conținută de 1g miere [3]

PRODUSE LACTATE se impun prin: proteine cu valoare biologică mare (proteine de clasa I bogate în lizina); aport substanțial de vitamine A, D2, B2, B6, acid pantotenic etc.; calciu ușor asimilabil; raport Ca/P supraunitar; prezența de lactoză; acțiune mineralizantă la copii și antidecalcifiantă la adulți; digestibilitate ușoară; măresc rezistența organismului la agresiuni și ridică nivelul de sănătate al populației. Dezavantajele acestor produse sunt următoarele: sărace în Fe, Cu, vitamina C; conțin grăsimi bogate în acizi grași saturați și au conținut scăzut de acizi grași polinesaturați; au acțiune constipantă (brânzeturile) prin lipsa substanțelor de balast (fibra).

În produsele lactate pot apărea următoarele bacterii : *Enterobacteriaceae: Escherichia coli, Salmonella, Shigella, Yersinia enterocolitica*, Alte bacterii G(-) *Aeromonas hydrophila, Brucella abortus, Campylobacter jejuni*, Bacterii sporulate G(+) *Bacillus cereus, Bacillus anthracis, Clostridium perfringens, Clostridium botulinum*, (lapte) *Lactobacillus bulgaricus* și *Streptococcus thermophilus* (iaurt), *Listeria monocytogenes* (in laptele insuficient pasteurizat și în produsele lactate)

	Lapte	Branza	Smantana
Proprietati	<p><u>Densitatea</u> : valoare medie 1,029; <u>Vascozitatea</u>: 1,74; 2,4, iar <u>Caldura specifica</u> 0,092; 0,93cal/gr; <u>Culoarea</u>: laptele normal este un lichid opac de culoare alb-gălbuie ușor albăstrui; <u>Mirosul</u> este specific, puțin pronunțat. Laptele vechi are un miros acrișor, mai poate primi miros de grajd, urină, bălegar; <u>Gustul</u>: este dulceag și caracteristic; <u>pH-ul</u>: 6,7- 6,4. <u>Aciditatea</u>: Aciditatea se exprimă în grade Thörner și este cuprinsă între limitele 17-19°T.</p>	<p>Forma: specifică sortimentului Grăsimi: minim 40% în substanță uscată. Proteine: minim 25% în substanță uscată. Substanță uscată: minim 55%. pH: între 4,5 și 6,5.</p>	<p>GRĂSIMI: specifică sortimentului; ACIDITATE, grade Thörner, max. 20 pentru smântâna dulce și 90 pentru smântâna fermentată; SUBST. PROTEICE, %, min. 1 pentru smântâna dulce și 1,2 pentru smântâna fermentată; REAȚIA PENTRU CONTROLUL PEROXIDAZEI: negativă.</p>

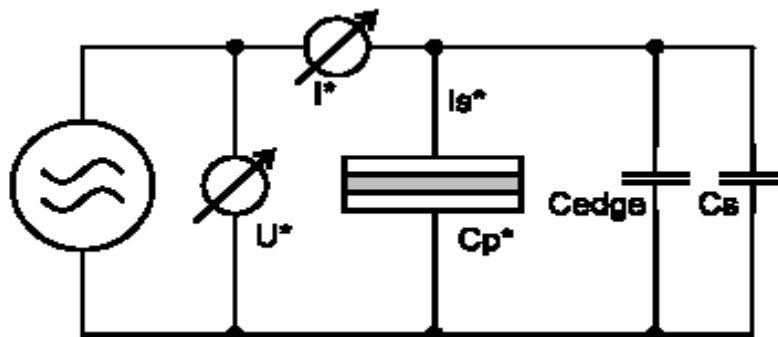
Testele efectuate pentru produsele lactate sunt :

Produse lactate
grăsimi (lapte)
aciditate
grăsime
umiditate
zahăr
cloruri
grad de purificare
densitatea optică
indicele pH
controlul temperaturii
determinarea pasteurizării
umiditatea (lapte de praf)
proteine
indicele dezvoltării
raportul glazurii și umpluturii

1. ADAPTAREA CELULEI DE MASURA

Analizorul **Alpha N** suportă următoarele trei tipuri de celule de probă:

1. CELULA MOSTRĂ DIELECTRICĂ CU UN CAPACITOR PLACUȚĂ ROTUND UMLUT CU MATERIALUL DE PROBĂ:



C_p^* denotă capacitatea complexă paralelă a capacitorului de probă umplut fără influența distanțelor.

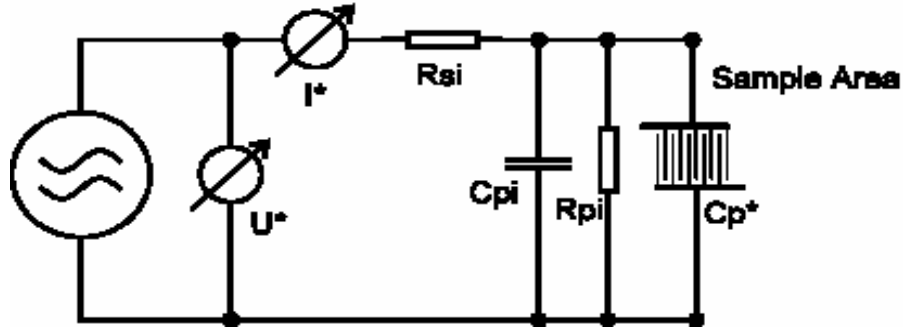
C_s denotă o capacitate adițională cauzată de capacitatea rătăcită a celulei probă externă și capacitatea distanțărilor opționale în capacitorul probei. Capacitatea rătăcită a celulei probă este datorată capacității de conectare a electrodului care este în jur de 1 pF. Pentru celula probă lichidă BDS 1308, trebuie luată în considerare o capacitate rătăcită de aproape 5.5 pF din instalarea Teflon și montarea placuțelor joase și înalte trebuie să fie luate în considerare.

C_{edge} este o capacitate adițională datorată abaterii câmpurilor electrice de la extremitățile capacitorului probei. C_{edge} va fi considerat numai dacă se Utilizează Compensarea de Margine (**Edge Compensation**) în Specificația Probei (**Sample Specification**) pentru calculele detaliate a capacității de margine.

Relatia dintre capacitatea probei, tensiunea și curentul măsurat este dată prin

$$C_p^* = -i \frac{I^*}{\omega U^*} - C_{edge} - C_S \quad 1.1$$

2. CELULA DE PROBĂ DIELECTRICĂ CU UN ELECTROD CAPACITOR INTERDIGIT ACOPERIT DE MATERIALUL PROBEI:



Capacitatea complexă C_p^* a ariei probei este corectată prin trei elemente:

- Pre-Rezistența R_{si} corespunzând rezistenței materialului electrod evaporat;
- Rezistența Paralelă R_{pi} corespunzând rezistenței obiectului purtător de material;
- Capacitatea Paralelă C_{pi} corespunzând capacității paralele datorate obiectului purtător de material.

Pentru ambele, atât pentru capacitorul plăcuță rotund și cât și pentru electrodul interdigit, impedanța mostrei Z_S^* și admitanța Y_p^* este calculată din capacitatea complexă paralelă a probei C_p^* prin:

$$Z_S^* = \frac{1}{Y} = -\frac{1}{\omega C_p^*} \quad 1.2$$

Constanta dielectrică complexă este ϵ^* fiind definită, funcție de capacitatea complexă a mostrei prin

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{C_p^*}{C_0} \quad 1.3$$

cu capacitatea celulei goale C_0 . Pentru o celulă de probă conținând plăcuțe paralele rotunde cu diametrul D și distanța d , C_0 este calculat prin:

$$C_0 = \epsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 - A_{spacer}}{d} \quad 1.4$$

unde A_{spacer} indică aria medie în interiorul capacitorului probei ocupat de distanțarea materialului. Pentru electrodul interdigit, valoarea lui C_0 trebuie să fie măsurată înainte ca materialul de probă să fie atașat electrodului.

Modulul dielectric complex este definit ca:

$$M^* = M' + iM'' = \frac{1}{\epsilon^*} \quad 1.5$$

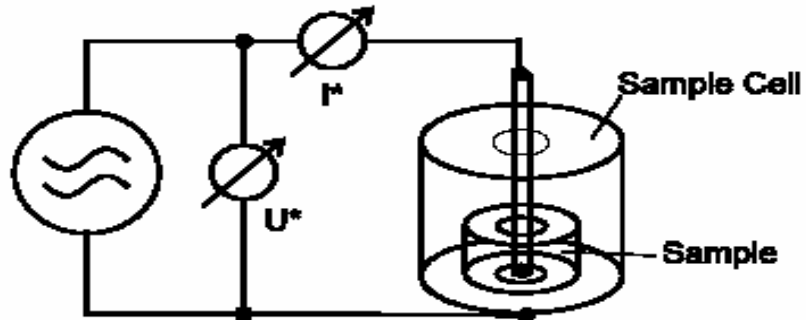
Conductivitatea specifică s^* poate fi definită funcție de constanta dielectrică prin

$$\sigma^* = \sigma' - i \sigma'' = i 2 \pi f \epsilon_0 (\epsilon^* - 1) \quad 1.6$$

Rezistența specifică a materialului este calculată prin

$$\rho = 1/\sigma' \quad 1.7$$

3. CELULA DE PROBĂ MAGNETICĂ UMPLUTĂ CU MATERIAL DE MĂSURĂ



Relația dintre L_S^* și tensiunea și curentul măsurat este dată de

$$\frac{U^*}{i \omega L^*} = L_{S^*} - L_{S_0} + L_0 \quad 1.8$$

L_0 este inductivitatea volumului total gol a celulei de probă și L_{S_0} este inductivitatea volumului gol al celulei de probă ocupat de materialul mostrei.

De aici, impedanța mostrei Z_S^* și admitanța Y_p^* sunt calculate prin:

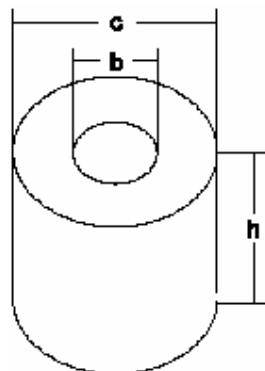
$$Z_S^* = 1/Y_p^* = i \omega L_S^* \quad 1.10$$

Permeabilitatea probei se calculează funcție de inductivitate prin

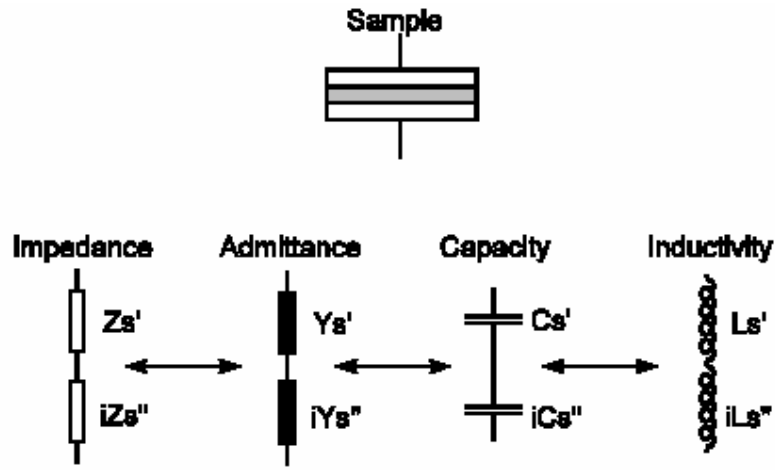
$$\mu^* = \mu' - i \mu'' = L_S^*/L_{S_0} \quad 1.11$$

Pentru o probă magnetică cu o geometrie tubulară $H=h$, diametrul interior d și cel exterior c este:

$$L_{S_0} = \frac{\mu_0}{2\pi} h \ln\left(\frac{c}{b}\right) \quad 1.12$$



În schimbul impedanței complexe a probei Z_s^* , răspunsul electric al probei poate fi reprezentat printr-o rezistență serie sau paralelă, conductanță, capacitatea sau inductivitate așa cum se arată mai jos.



Pentru partea serială, componentele sunt conectate la impedanța mostrei prin:

$$Z_s^* = Z_s' + iZ_s'' = \frac{1}{Y_s'} + i \frac{1}{Y_s''} = \frac{1}{i\omega C_s'} + \frac{1}{i\omega L_s''} = i\omega L_s' + ii\omega L_s'' \quad 1.13$$

Pentru părțile paralele, componentele sunt conectate la admitanța probei prin:

$$Y_p^* = \frac{1}{Z_p'} + i \frac{1}{Z_p''} = Y_p' + iY_p'' = i\omega C_p' + ii\omega C_p'' = \frac{1}{i\omega L_p'} + \frac{1}{i\omega L_p''} \quad 1.14$$

Valorile absolute sunt calculate pentru Z_s , L_s , Y_p și C_p .

Factorul de pierdere $\tan(\delta)$ este calculat prin:

$$\tan(\delta) = \epsilon''/\epsilon' = \mu''/\mu' = Z_s'/Z_s'' \quad 1.15$$

Din factorul de pierdere, este calculat unghiul de pierdere δ prin $\delta = 180^\circ / \pi \arctan(\epsilon''/\epsilon')$.

În contrast cu unghiul de pierdere δ , faza unghiulară $\phi = 180^\circ / \pi \arctan(Z_s''/Z_s')$ specifică unghiul în planul complex între tensiunea aplicată U^* și curentul celulei de probă I_s^* . ϕ este schimbat cu 90° cu respectarea lui δ .

1.2. Compensarea Marginii

Probele pentru Novocontrol-ul Dielectric utilizează un **condensator plăcuță ca celulă de măsură**. Materialul de măsură este plasat între doi condensatori plăcuță externi așa cum se arată mai jos. Această tehnică are avantajul că pregătirea probei este foarte ușoară și simplă. Electrozii exteriori, de câteva diametre, pot fi folosiți pentru o adaptare optimă a dimensiunilor probei de măsură la impedanța sistemului de măsură. În plus, electrozii celulei de măsură nu sunt contaminați de materialul de măsură.

Funcția dielectrică a materialelor este calculată prin:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = C_p^*/C_0 \quad (+) \quad 1.16$$

de la măsurarea capacității complexe a probei C_p^* . C_0 este o capacitate determinată de geometria probei. Faceți referire pentru detalii la **Evaluarea Datelor (Evaluation of Data)**.

Ecuția (+) poate fi una exactă dacă distribuția câmpului electric este omogenă în interiorul probei dintre plăcuțele condensatorului și zero în exterior. În practică, vor fi însă câteva câmpuri neomogene la extremitățile condensatorului reducând astfel capacitatea probei. În plus, câmpul din exterior nu va fi zero. În schimb va fi un câmp de pierderi care contribuie ca o capacitate externă suplimentară la măsurarea capacității probei. Ambele contribuții pot fi considerate ca o capacitate adițională C_{edge} . Capacitatea măsurată poate fi scrisă ca:

$$C_m^* = C_p^* + C_{edge} \quad (*) \quad 1.17$$

unde C_p^* este capacitatea unui condensator ideal.

Capacitatea exterioară marginilor condensatorului poate fi redusă dacă se folosește pentru materialul de probă un inel de protecție. Dezavantajul acestui montaj este că prepararea probei devine mai dificilă dacă nu se pot folosi electrozii exteriori. În plus, la frecvențe foarte înalte pot apărea probleme tehnice. Pe de altă parte, erorile sunt ținute sub control astfel că acestea pot fi trecute sub **alte surse de erori** chiar dacă se alege o probă de măsură cu o geometrie convenabilă sau dacă capacitatea din afara marginilor celulei este luată în considerare la evaluare. Dacă se compară cele două metode cu inel de gardare și fără inel Novocontrol-ul recomandă cea de-a doua soluție. Capacitatea C_{edge} poate fi calculată exact pentru un condensator rotund plasat în centrul unei sfere metalice legate la pământ și cu o rază infinită (condensatorul este fără dielectric)/16/.

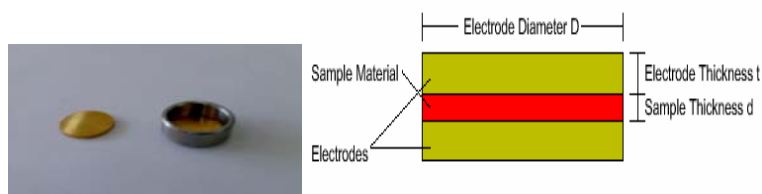
$$\frac{C_{edge}}{C_0} = \frac{2\pi}{\pi D} \left[\ln \frac{8\pi D}{d} - 3 + z(x) \right] \quad 1.18$$

$$z(x) = (1+x)\ln(1+x) - x\ln(x) \quad (-)$$

$$x = t/d$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{\pi \left(\frac{D}{2}\right)^2}{d} \quad 1.19$$

D: diametrul electrodului, d: spațiul dintre electrozi, t: grosimea electrodului, $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ As/Vm



Dacă volumul dintre plăcuțele condensatorului este umplut cu material dielectric și acesta nu depășește diametrul plăcuțelor, așa cum e prezentat mai sus, se poate presupune că valoarea capacității parazite de margine nu va fi modificată de material. În acest caz capacitatea ideală a probei C_p^* este calculată din ecuația (-) și (*). Acest lucru a fost verificat pentru câteva geometrii și materiale dielectrice de /17/ și rezultatul pentru această metodă a avut erori reziduale, mai mici de 1.1 % din valoarea măsurată, pentru toate probele măsurate. Aceste erori reziduale sunt mai mici în aceleași regiuni ca alte erori de măsură care pot apărea (inexactitatea probei, probleme de contact, etc).

Metoda de corecție a marginilor de mai sus este aplicată automat de WinDETA dacă **Edge Compensation (Compensarea de Margine)** din dialogul **Sample Specification (Specificațiile probei)** a meniului **Measurement (Măsurare)** este activat. Totuși, există niște limitări a metodei care trebuie luate în considerare. În practică, condensatorul de măsură este înconjurat de conductoare suplimentare împământate. Acestea sunt pentru celule de frecvență joasă BDS 1200, de exemplu pereții cryostatului și pentru celula RF BDS 2100 pereții celulei. În plus, pentru celula RF o parte din capacitatea de margine este deja compensată de **deschiderea calibrării celulei de probă**. De aceea ecuația (-) ce se va obține în practică aproximativ, în special pentru rapoarte mari C_{edge}/C_0 (-) poate deveni inexactă.

Ca o regulă generală, geometria probei ar trebui să fie selectată în așa fel încât să fie evitate capacitățile mari de margine. Acest lucru se poate face prin mărirea diametrului și micșorarea grosimii probei(vezi ecuația (-)).

Raportul C_{edge}/C_0 poate fi utilizat pentru a descoperi eroarea maximă fără compensarea marginilor. Eroarea $\Delta\varepsilon'$ a funcției dielectrice măsurate ε' datorată efectului de margine (fără compensare) este:

$$\frac{\Delta\varepsilon'}{\varepsilon'} = \frac{C_{edge}}{C_p} = \frac{C_{edge}}{C_0\varepsilon'} \quad 1.20$$

Eroarea reziduală cu compensarea marginilor va fi mai mică. Cu toate acestea, o acuratețe mai mare se va optine dacă este selectată o geometrie a probei cu un raport C_{edge}/C_0 mic. **C_{edge}/C_0** este afișat pentru geometria probei actuale în dialogul **Sample Specification (Specificația Probei)** din meniul **Measurement (Măsurare)**. Această metodă poate fi utilizată deasemenea pentru alte geometrii al probei (de exemplu dacă electrodul inferior este mai mare decât cel superior). În acest caz, vor apărea ușoare modificări ale ecuațiilor față de ecuația (-), dar ordinul de mărime a capacității de margine va fi aceiași.

Exemplu:

Pentru o probă cu diametrul de 40 mm și de grosime 0.1 mm, C_{edge}/C_0 este 0.016. Pentru un material dielectric tipic cu funcția dielectrică $\varepsilon'=4$, eroarea fără corecția de margine va fi $0.016/4=0.4\%$ din valoarea măsurată. Aceasta poate fi neglijată față de alte **surse de inacuratețe**. Dacă compensarea marginilor este activată, eroarea poate fi redusă chiar la 0.1%, presupunând că se calculează capacitatea marginilor cu o acuratețe de 30% din

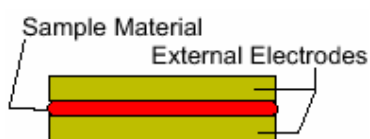
capacitatea reală a capacității marginilor. Pe de altă parte, pentru o probă cu un diametru de 4 mm și grosimea de 1 mm, C_{edge}/C_0 este 0.56 și eroarea relativă $0.56/4=14\%$ fără corecția marginilor.

1.3. Pregătirea Probei

Acest paragraf ne dă câteva informații de bază pentru pregătirea probelor și surselor de inacuratețe ce pot apărea la măsurarea materialului dielectric.

Electrozii Disponibili

Pentru ambele celule Novocontrol dielectrice celula BDS 1200 și RF BDS 2100, proba de material nu trebuie să fie preparată direct între electrozii de măsură a celulei. În schimb, proba de material ar trebui să fie preparată în structură sandwich între electrozii suplimentari externi așa cum se arată mai jos. Electrozii placați cu aur sunt valabili de la Novocontrol cu diametre între 40 mm...10 mm pentru sistemele de frecvență joasă (mai jos de 10MHz) și 12 mm...3 mm pentru sistemul RF (mai mari de 1MHz).



Pentru probele solide, distanța între electrozi este ajustată de grosimea probei.

Capacitatea optimă a probei

Pentru rezultate optime a măsurărilor geometria formei probei ar trebui aleasă în conformitate cu următoarele reguli:

-Low Frequency System < 10MHz (Sistemele de Frecvență joasă <10MHz)

Cele mai bune performanțe vor fi obținute cu capacitatea probei de la **50pF....200pF (optimul în jur de 100pF)** în domeniul frecvenței de la 100kHz...10MHz. La frecvențe joase, se vor obține de asemenea rezultate bune la capacități mari până la 2nF.

Notă: Sistemul va fi capabil să măsoare de asemenea capacități în scală largă de la 0.01 pF până la 1F depinzând de frecvență, dar acuratețea relativă scade în afara domeniului prezentat anterior.

Dacă cu toate acestea, trebuie să se măsoare capacități mici <50 pF, capacitățile parazite a celulei, care sunt în jur de 1 pF, trebuie să fie luate în considerare. Capacitatea parazită este datorată învelișului de conectare a electrodului cu cablu care este neideal. Aceasta ar trebui să fie extrasă din datele de măsurare. Pentru acest scop ar trebui să fie introdus în WinDETA câmpul **Cell Stray+Spacer Capacity** (Pierderile Celulei+Capacitatea Spectrală) din dialogul **Sample Specification** (Specificația Probei).

-High Frequency System 1 MHz – 1.8 GHz (HP 4291) and 1 MHz – 3 GHz (HP 4991)
(Sistemul de frecvență înaltă 1 MHz – 1.8 GHz (HP 4291) și 1 MHz – 3 GHz (HP 4991))

O bună scală a capacității probei este de **2 pF...10pF (optim în jur de 4 pF)**. Capacitățile mici se pot obține cu rezultate foarte bune la frecvențe mari. Capacitatea parazită este luată în considerare de **deschiderea calibrării celulei** și ar trebui să fie setată la 0 în dialogul **Sample Specification (Specificația Probei)**.

Dacă constanta dielectrică ϵ' a probei este cunoscută aproximativ, capacitatea probei poate fi aproximată cu

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{\pi D^2}{4d} \quad \text{sau} \quad \frac{C}{\text{pF}} \approx 6.95 \cdot \epsilon' \frac{(D / \text{mm})^2}{(d / \mu\text{m})} \quad 1.21$$

unde D este diametrul electrozilor și d este distanța între ei.

Capacitatea parazită a electrozului

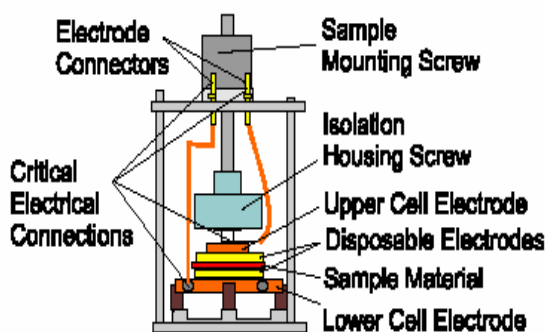
Pentru a micșora erorile datorate efectului de margine la extremitățile probei, raportul d/D ar trebui păstrat cât mai mic posibil. Alegeți diametre mari și grosimi mici. Faceți referire pentru mai multe informații asupra efectelor de margine la **Edge Compensation** (Compensarea Marginii) și **Sample Specification** (Specificația Probei). Dacă **Edge Compensation** (Compensarea Marginii) (**Sample Specification** (Specificația Probei)), meniul **Measurement** (Măsurare) este valid, diametrele electrozilor exteriori și materialul de probă trebuie să fie egale.

Suprafața probei și contactul dintre probă și electrod

Suprafața probelor solide trebuie să fie pe cât posibil plană pentru a face un contact bun cu electrozii externi. În plus, este recomandat pentru a metaliza suprafața probelor în regiunile de contact. Acest lucru poate fi făcut prin evaporare sau prin stropire cu metal pe probă. O altă metodă ușoară și ieftină este să acoperim suprafața probelor cu un lichid conductiv de argint. În acest caz trebuie să vă asigurați că materialul de probă nu este avariat de solventul lichidului de argint.

Montarea electrozilor mobili în celula BDS 1200

În final, condensatorul probei (sau celula de probă lichidă) ar trebui să fie montate între electrozidul superior și cel inferior a celulei așa cum este arătat mai jos.



Important:

- Folosiți **Sample Mounting Screw** (Șurubul de Montare a Probei) pentru a fixa Disposable Electrodes (Disponerea Electrozilor) de Upper Cell Electrode (Electrodul Superior al Celulei).
- Nu folosiți **Insulation Housing Screw** (Carcasa de Izolare a Șurubului) pentru a fixa proba. Aceasta ar putea duce la un contact impropriu sau la defectarea izolației electrodului superior.
- Înainte de începerea măsurării verificați **Critical Electrical Connections** (Conexiunile Electrice Critice) pentru un contact adecvat.

Montarea Electrozilor RF în celula de probă RF

Pentru celula RF, condensatorul (pentru măsură) trebuie să fie plasat între contactele celulei RF așa cum se arată mai jos.

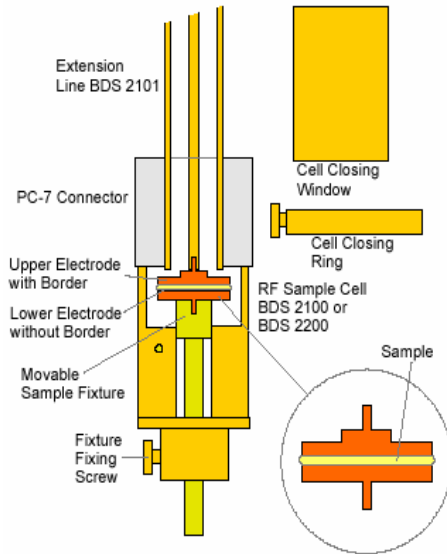
Înainte de începerea unei măsurări:

- fiți siguri că ați realizat **calibrarea** necesară;
- conectați celula de probă la liniile de extensie a Novocontrol-ului;
- selectați un set de electrozi pentru măsurare: diametrul electrodului ar trebui să corespundă cu calibrarea actuală încărcată pentru celula respectivă;
- curățați și polarizați aria de contact și electrozii pe ambele părți: în special la frecvențe ridicate se măsoară impedanțe foarte mici de 0.03Ω , curățați electrozii și contactele celulei deoarece sunt esențiale pentru celula de măsură;
- preparați proba între electrozi și montați-i în celulă așa cum se arată mai jos.

Notă: Seturile de electrozi cu diametre mai mari de 5 mm, au altfel de electrozi superiori și inferiori. Electrocul superior are un inel de margine adițional și un nit pe partea electrodului superior. Electrocul inferior are numai nit fără inel.

- montați electrocul superior cu marginea suplimentară la conectorul PC7 la celula de măsură;
- montați electrocul inferior fără marginea suplimentară pe partea coaxială scurtă a celulei de măsură;
- pentru a avea un contact electric corespunzător împinge în sus coaxialul scurt cu o anumită presiune în timp ce îl fixați cu șurubul așa cum este prezentat în figură.

Important: Este esențial să mențineți presiunea asupra electrodului prin apăsarea cu degetul în timp ce fixați șurubul de fixare. Presiunea nu trebuie să fie eliberată înaintea ca șurubul să fie fixat complet.



Sursele tipice de erori

A. Acuratețea Impedanței Măsurate a Condensatorului de Probă

Acesta include acuratețea analizorului de impedanță și influențele cablurilor și a probelor deținute. Această acuratețe depinde puternic de frecvența de măsură și de actuala impedanță a probei. Este specificat în detaliu în manualul analizorului utilizat. În plus, WinDETA suportă acuratețe de bandă largă pentru sistemele analizoare de impedanță cum ar fi:

ALPHA or BETA Analyzer

Novocontrol BDC + Solartron SI 1260 or SI 1255 și

Novocontrol BDC + Stanford SR 850, SR 830 or SR 810.

Banda de acuratețe poate fi activată în dialogurile **Online Axes** (Axele Liniilor Deschise) și **Multi Graphics Axes** (Axele Multi Graficelor) din meniul **Axes** (Axelor).

Actuala impedanță a mostrei poate fi ajustată prin selectarea unei geometrii corespunzătoare în concordanță cu regulile descrise la începutul acestui paragraf. Aceasta asigură că impedanța probei va fi în bună acuratețe cu scala analizorului.

B. Acuratețea în Evaluarea Funcției Dielectrice pentru Prepararea Condensatorului de probă.

Aceasta înseamnă, că sistemul măsoară corect capacitatea complexă C_S^* a condensatorului probă

$$C_S^* = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad 1.22$$

ε^* permitivitatea complexă a probei, ε_0 permitivitatea vidului, A aria probei, d grosimea probei, pentru detalii faceți referire la **Evaluation of Data** (Evaluarea datelor).

Din experiență următoarele surse de erori sunt unele dintre cele mai importante:

B1. Capacitățile parazite și capacitățile de margine

Aceste sunt capacități suplimentare în paralel cu capacitatea condensatorului de probă. Ele se adaugă la partea reală a capacității măsurate C_p' și la permitivitatea ϵ_p' .

Capacitățile parazite sunt cauzate de izolația imperfectă de la celulă și câteodată spațiile dintre electrozi. Pentru detalii faceți referire la 2.1 și 6.

Capacitățile de margine

Ecuția (1) presupune că câmpul electric dintre armăturile condensatorului de măsură este omogen între plăcuțe și 0 în afara lor. Acest lucru este adevărat numai pentru probele cu plăcuțe infinite. Pentru probele de măsură reale, va exista întotdeauna un câmp neomogen între plăcuțe și un câmp suplimentar în exterior care nu va fi zero. Aceasta duce la apariția unei capacități suplimentare în afara marginilor probei paralelă cu capacitatea probei. Valoarea acestei capacități poate fi descoperită și luată în considerare de WinDETA. Pentru mai multe informații asupra efectelor de margine faceți referire la **Edge Compensation** (Compensarea Marginilor) și **Sample Specification** (Specificația Probei).

Suma capacităților de margine, de contact și parazite pot fi determinate din măsurări ale celulei fără probă. Pentru detalii faceți referire la **Sample Specification** (Specificația Probei).

B2. Incertitudini în geometria probei

Acestea sunt datorate în mod special faptului că nu se cunoaște grosimea probei. Ar trebui notat faptul că, pentru o probă cu o grosime de 0.1 mm eroarea în grosime trebuie să fie mai puțin de 1 mm pentru un rezultat cu o acuratețe de 1%. Grosimea majorității probelor nu va fi omogenă în interiorul acestui domeniu. În plus, dacă proba este construită între electrozii mobili ai celulei presiunea ce va fi aplicată probei poate face mai mică grosimea probei.

B3. Contacte electrice proaste între material și electrod

Cum materialele dielectrice sunt în marea lor majoritate izolatori puternici, contactul cu electrozii este foarte des o sursă dominantă de erori. Contactele proaste sunt des cauzate de suprafețele de contact care nu sunt plane. În acest caz numai o parte din proba de material va fi în contact cu electrodul. În plus, contactele proaste pot fi cauzate de straturile microscopice care acoperă chiar și materialul sau electrodul.

Contactele proaste micșorează în general valorile lui ϵ și/sau induc pierderi mai mari ($\tan(\delta)$ crește).

Problemele de contact pot fi soluționate în marea majoritate a cazurilor dacă un film de metal (de exemplu aur) este depus pe ambele suprafețe ale probei sau cel puțin proba ar trebui acoperită cu argint lichid. În acest caz, un singur lucru este sigur și anume că materialul probă nu este afectat de solventul lichid al argintului lichid. Din experiență, pentru o acuratețe a măsurării valorii absolute este necesară evaporarea materialului de măsurat. Cu toate acestea, chiar și în aceste cazuri, rezultatele măsurărilor depind de metalul utilizat pentru evaporare

(ungere), în special în cazul polarizării electrozilor. Metalizarea probei este importantă în special dacă materialul de măsurat este cu o funcție dielectrică ridicată. Exemplu: un material ceramic cu $\epsilon' \approx 1500$ poate fi ușor măsurat la mai puțin de 25 fără metalizarea suprafețelor probelor.

2. IDENTIFICAREA PARAMETRILOR DIELECTRICI SI ELECTRO-REOLOGICI ÎN SISTEMELE MACRO- MOLECULARE COMPLEXE ALE PRODUSELOR ALIMENTARE – DEFINIREA NOTIUNII DE PATTERN DIELECTRIC

2.1 Introducere

Interacțiunea câmpurilor electromagnetice cu materia este descrisă de ecuațiile lui Maxwell (Ec. 2.1-2.4)

$$\text{rot}E = -\frac{\partial}{\partial t}B \quad (2.1)$$

$$\text{rot}H = j + \frac{\partial}{\partial t}D \quad (2.2)$$

$$\text{div}D = \rho_e \quad (2.3)$$

și

$$\text{div}B = 0 \quad (2.4)$$

În acest set de ecuații E și H descriu câmpul electric și magnetic, D deplasamentul dielectric, B inducția magnetică, j densitatea curentului și ρ_e încărcarea sarcinilor. Pentru puteri mici ale câmpului electric, D poate fi exprimat de:

$$D = \epsilon^* \epsilon_0 E \quad (2.5)$$

unde ϵ_0 este permitivitatea dielectrică a vidului ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ AsV}^{-1} \text{ m}^{-1}$), ϵ^* este funcția dielectrică complexă sau permitivitatea dielectrică. Conform ecuațiilor lui Maxwell (Ec.2.1-2.4) ϵ^* este dependența timpului (sau frecvenței) dacă procesele dependente de timp iau locul în interiorul probei. Pot exista diferite motive pentru acest lucru. Fenomenele de rezonanță sunt datorate vibrațiilor atomice sau moleculare și pot fi analizate de spectroscopia optică. Fenomenele de relaxare sunt înrudite cu fluctuațiile moleculare ale dipolilor datorate moleculelor sau părților din componența lor în peisajul potențialului. În plus, mișcarea de plutire a purtătorilor de sarcină mobilă (electroni, ioni) cauzează contribuții conductive la răspunsul dielectric. În general, procesele dependente de timp în interiorul materialului conduc la o diferență a dependențelor timpului de alte câmpuri electrice $E(t)$ și rezultatul deplasamentului

dielectric $\mathbf{D}(\mathbf{t})$. Pentru un câmp electric periodic $\mathbf{E}(\mathbf{t}) = \mathbf{E}_0 \exp(-i\omega t)$ (ω este frecvența radiației, $i = \sqrt{-1}$) funcția dielectrică complexă este definită prin:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.6)$$

unde $\varepsilon'(\omega)$ este partea reală și $\varepsilon''(\omega)$ este partea imaginară a funcției dielectrice complexă. În cazul staționar care va fi luat în considerație numai în cadrul acestui capitol, diferența dependențelor de timp ale lui $\mathbf{E}(\mathbf{t})$ și $\mathbf{D}(\mathbf{t})$ este o fază de schimbare. Datorită ecuațiilor lui Maxwell funcția dielectrică complexă este pusă în legătură cu indexul complex al refracției prin

$$\varepsilon^* = (n^*)^2 \quad (2.7)$$

cu $n^*(\omega) = n'(\omega) + in''(\omega)$. În acest sens, spectroscopia dielectrică poate fi privită ca o continuare a spectroscopiei optice la frecvențe joase. Funcția corespunzătoare lui $\varepsilon^*(\omega)$ în domeniul timp este dependența funcției dielectrice de timp $\varepsilon(t)$ unde relația dintre $\varepsilon^*(\omega)$ și $\varepsilon(t)$ este discutată de-a lungul acestui capitol.

Deoarece \mathbf{D} și \mathbf{E} sunt vectori $\varepsilon^*(\omega)$ (sau $\varepsilon(t)$) această lucruri devine important pentru lichidele cristaline sau materialele cristaline.

Polarizarea \mathbf{P} descrie deplasamentul dielectric care provine de la răspunsul unui material numai la un câmp extern. Din acest motiv ea este descrisă ca

$$\mathbf{P} = \mathbf{D} - \mathbf{D}_0 = (\varepsilon^* - 1)\varepsilon_0 \mathbf{E} = \chi^* \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad \text{cu} \quad \chi^* = (\varepsilon^* - 1) \quad (2.8a)$$

unde χ^* este susceptibilitatea dielectrică a materialelor sub influența altor câmpuri electrice. Pentru câmpurile de putere înaltă ($>10^6 \text{ Vm}^{-1}$)⁵ efectele non-liniare pot lua locul, putând fi descrise prin

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^* \mathbf{E} + \beta_1 \mathbf{E}^2 \mathbf{E} \dots \quad \text{în general} \quad \mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi^* \mathbf{E} + \sum_{i=1} \beta_i \mathbf{E}^{i+1} \mathbf{E} \quad (2.8b)$$

Coeficienții β_i sunt numiți hiperpolarizabilități. Ar trebui să fie notat suplimentar faptul că numai puterile impare contribuie la dezvoltarea acestor serii pentru termodinamică și pentru motive de simetrie (notă: $P(\mathbf{E}) = -P(-\mathbf{E})$). În cursul acestui capitol numai considerațiile care sunt bazate pe aproximații liniare (Ec. 2.5 și 2.8a) vor fi discutate.

Similar cu Ec. (2.5), legea lui Ohm

$$\mathbf{j} = \sigma^* \mathbf{E} \quad (2.9)$$

dă legătura dintre câmpul electric și densitatea de curent \mathbf{j} unde $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ este conductivitatea electrică complexă. σ' și σ'' sunt corespunzător partea reală și partea imaginară. Deoarece densitatea curentului și derivata timpului deplasamentului dielectric sunt cantități echivalente în conformitate cu Ec. (2.2) și (2.5) se poate considera:

$$\sigma^* = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^* \quad (2.10)$$

Acest capitol este organizat după cum urmează. În prima parte sunt reamintite punctele esențiale ale electrostaticii. Ceea ce înseamnă că proprietățile dielectrice sunt discutate de nenumărate ori după o aplicare a unui alt câmp electric. În partea a doua este dezvoltată teoria dependenței proceselor dielectrice de timp în cadrul schemei răspunsului liniar.

2.2 Electrostatica

În general polarizarea macroscopică \mathbf{P} poate fi pusă în legătură cu momentele dipolului microscopic \mathbf{p}_i al particulelor sau moleculelor într-un volum \mathbf{V} prin :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum \mathbf{p}_i \quad (2.11a)$$

unde \mathbf{i} conține toate momentele dipolului din sistem. Moleculele (sau particulele) au un moment al dipolului dacă centrele electrice de gravitație a sarcinilor pozitive și negative nu se potrivesc. Cazul cel mai simplu este dat de o sarcină pozitivă $+q$ și una negativă $-q$ fiind separate la o distanță \mathbf{d} cu momentul dipolului $\mathbf{p} = q \mathbf{d}$. Pentru orice distribuție a sarcinilor $\rho_e(r)$ momentul dipolului poate fi exprimat prin :

$$\mathbf{p} = \int_V r \rho_e(r) d^3r$$

Momentele dipolului microscopic pot avea un caracter permanent sau indus. Ultimul este cauzat de câmpul electric local \mathbf{E}_{Loc} care denaturează distribuția sarcinilor neutre. În cazul liniar $\mathbf{p} = \alpha \mathbf{E}_{Loc}$, unde polarizabilitatea α este o măsură pentru mobilitatea sarcinilor pozitive și negative. Un exemplu de polarizare indusă este polarizarea electronică unde norul electronului negativ al atomului (moleculei) este schimbat cu respectarea nucleului pozitiv. Polarizarea electronică poate lua locul pe o scala a timpului de 10^{12} s datorită masei joase a electronului. Polarizarea atomică poate lua locul pe o scala a timpului mult mai slabă. Aceste efecte pot fi rezumate prin-o polarizare indusă \mathbf{P} . Alt exemplu de separarea a sarcini care este bazat pe un mecanism complet diferit este electrodul și polarizarea – Maxwell/Wagner.

Multe molecule au un moment al dipolului permanent μ care poate fi orientat de un câmp electric. Din acest motiv pentru un sistem conținând numai un singur fel de dipoli Ec. (2.11a) devine:

$$\mathbf{P} = \frac{1}{V} \sum \mu_i + P_\infty = \frac{N}{V} \langle \mu \rangle + P_\infty \quad (2.11b)$$

unde N indică numărul întreg al dipolilor din sistem, $\langle \mu \rangle$ media momentului dipolului. Dacă sistemul conține diferite tipuri de dipoli unul trebuie să însumeze toate tipurile. Acest lucru este neglijat pentru simplificarea considerațiilor viitoare.

În general valoarea medie a momentului dipolului este determinată de diferiți factori. Presupunând că efectele inerției contribuie numai la \mathbf{P} factorii principali sunt interacțiunea dipolilor și energia câmpului electric în locația dipolului. Presupunând în primul rând calea cea mai ușoară, aceea că dipolii nu interacționează între ei, și în al doilea rând că câmpul electric \mathbf{E}_{Loc} ca locație a dipolului este egal cu un alt câmp electric, valoarea medie a momentului dipolului este dată numai de contragreutatea energiei calorice și de interacțiunea energiei \mathbf{W} a unui dipol cu câmpul electric data prin $\mathbf{W} = -\mu \mathbf{E}$. În conformitate cu statisticile Boltzmann se poate scrie:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_{4\pi} \mu \exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (1.12a)$$

unde T este temperatura , k_B constanta lui Boltzmann și $d\Omega$ suprafața unghiului diferențial.

Factorul $\exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega$ dă posibilitatea vectorului momentului dipolului să aibă o orientare între

Ω și $\Omega + d\Omega$. Numai componenta momentului dipolului care este paralelă pe direcția unui alt câmp electric contribuie la polarizare. De aceea, energia de interacțiune este dată prin $W = -\mu E \cos\theta$ unde θ este unghiul dintre orientarea momentului dipolului și câmpul electric (vezi Fig. 2.1) . Deci Ec. (2.12a) se simplifică la:

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos\theta \exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega}{\int_{4\pi} \exp\left(\frac{\mu \cdot E}{k_B T}\right) d\Omega} \quad (1.12b)$$

Termenul $\frac{1}{2} \sin\theta$ corespunde componentelor unghiului spațial în direcția θ . Cu $x = (\mu E \cos\theta)/(k_B T)$ și $a = (\mu E)/(k_B T)$ Ec. (2.12b) poate fi rescrisă ca :

$$\langle \cos\theta \rangle = \frac{1}{a} \frac{\int_{-a}^a x \exp(x) dx}{\int_{-a}^a \exp(x) dx} = \frac{\exp(a) + \exp(-a)}{\exp(a) - \exp(-a)} - \frac{1}{a} = \Lambda(a) \quad (1.13)$$

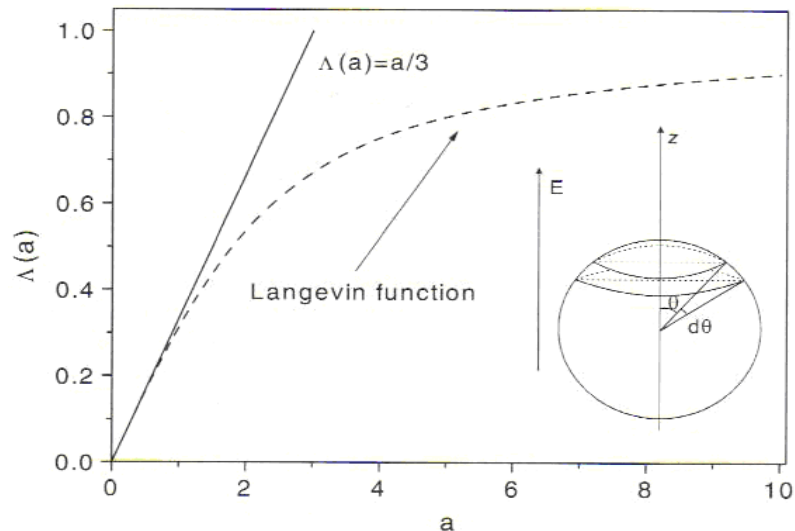


Fig. 2.1.Dependența funcției Langevin $\Lambda(a)$ vs a (linia punctată) împreună cu o aproximație liniară (linia continuă). Figura arată schema geometrică (sistemul coordonatelor sferice) pentru derivarea Ec.(1.13)

unde $\mathbf{L}(\mathbf{a})$ este funcția Langevin. Dependența \mathbf{L} de \mathbf{a} este dată în Fig. 2.1. Pentru valori mici ale energiei de interacțiune a unui dipol cu câmpul electric (puterile campului $|E| \leq 10^6 \text{Vm}^{-1}$)⁹ comparate cu energia calorică se obține $\mathbf{L}(\mathbf{a}) = \mathbf{a}/3$. De aceea Ec. (2.12) se reduce la :

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2}{3k_B T} E \quad (2.14a)$$

Inserând Ec. (2.14a) în Ec. (2.11b) se obține:

$$P = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{N}{V} E \quad (2.14b)$$

și cu ajutorul Ec. (1.8a) contribuția polarizării orientaționale la funcția dielectrică poate fi calculată ca:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.15)$$

unde $\varepsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega)$. $\varepsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega)$ acoperă toate contribuțiile la funcția dielectrica care sunt datorate polarizării electronice și atomice \mathbf{P}_∞ în gama frecvenței optice.

Ecuatia (2.15) permite o estimare a mediei momentului dipolului molecular al $\langle \mu^2 \rangle^{1/2}$ din spectrul dielectric. Cu toate acestea, trebuie reținut faptul că două presupuneri principale au fost făcute pentru obținerea Ec. (2.15): (i) dipolii nu ar trebui să interacționeze unii cu alții lucru care este adevărat numai pentru sistemele foarte diluate și (ii) efectele câmpului local (aparitia altor câmpuri electrice) sunt neglijate. În considerațiile următoare efectele care sunt datorate apariției altor câmpuri electrice vor fi discutate în primul rând. Dupa aceea sunt descrise câteva metode de a modela interacțiunile dintre diferiți dipoli.

Apariția efectelor, care sunt deasemenea cunoscute ca efectele câmpului local (sau reacția câmpurilor interne), este datorată faptului că o moleculă cu un dipol permanent este înconjurată de alte particule. Deci câmpul polarizării dipolului permanent este proporțional cu polarizabilitatea α . În plus, dacă particulele înconjurătoare au de asemenea momente ale dipolului permanent, orientarea lor va fi de asemenea influențată. O calculare a acestor două efecte este posibilă în principal prin mediile mecanismelor statistice, dar în practică este dificil să se ia în considerare ambele interacțiuni ale moleculelor și structura microscopică. Prima abordare în tratarea acestei probleme a fost publicată de Lorentz. O cavitate a fost considerată într-o medie infinită de extindere și polarizarea \mathbf{P} a acestei cavități a fost calculată (vezi Fig. 2.2a).

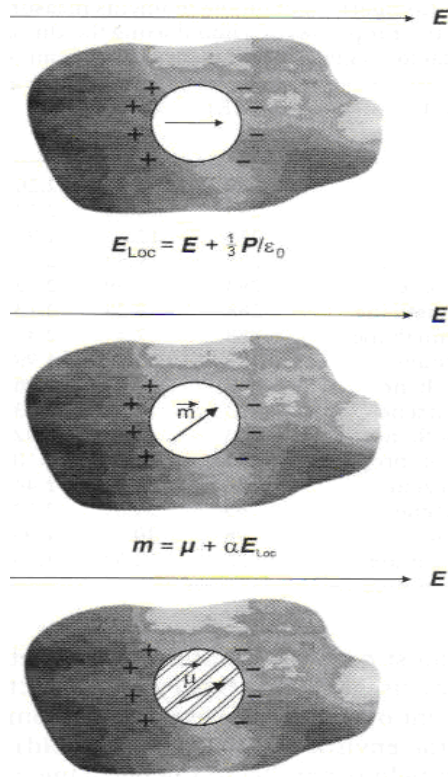


Fig. 2.2 Ilustrații schematice pentru derivarea :a) ecuației Clausius/Mossotti ; b) formula Onsager ;c) factorul de corelație Kirkwood/Frohlich

S-a presupus faptul că câmpul electric local E_{Loc} este proporțional cu polarizarea cavității $E_{Loc} = E + a_{Lor} (P / \epsilon_0)$ și că mediul înconjurător poate fi descris de permitivitatea dielectrică statică ϵ_s . Pentru o sferă¹⁰ (numită sfera lui Lorentz) coeficientul a_{Lor} este egal cu 1/3. Relația dintre funcția dielectrică și polarizabilitatea α a fost obținută de Mossotti și Clausius. Pentru moleculele apolare polarizarea indusă de câmpul electric total este dată de $P = \frac{N}{V} \alpha E = \frac{N}{V} \frac{\epsilon_s + 2}{3} E$. Pentru cazul static Ec.(1.8a) dă $P = \epsilon_0 (\epsilon_s - 1) E$. Combinarea celor două ecuații duce la:

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \alpha \quad (2.16a)$$

unde densitatea de volum a dipolilor N / V este exprimată prin $\frac{\rho}{M} N_A$. M este masa molară a moleculei și ρ este densitatea sistemului. N_A este numărul lui Avogadro. Pentru moleculele polare efectul orientării polarizării a trebuit să fie inclus și împreună cu Ec. (2.14) găsim :

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3} \frac{N_A}{\epsilon_0} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad (2.16b)$$

care este cunoscută deasemenea ca formula lui Debye.

Cea mai generală extindere a formulei lui Debye pentru moleculele polare a fost dată de Onsager prin teoria reacției câmpului, care consideră mărirea momentului dipolului permanent

al moleculei μ prin polarizarea mediului înconjurător (Fig. 1.2b). Pentru o cavitate sferică reacția câmpului este paralelă pe momentul dipolului permanent și pentru rezultarea momentului dipolului moleculei se păstrează $m = \mu + \alpha E_{Loc}$. Extinzând calculul obținem :

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \frac{\mu^2 N}{k_B T V} \quad (2.17a)$$

cu

$$F = \frac{\varepsilon_S (\varepsilon_\infty + 2)^2}{3(2\varepsilon_S + \varepsilon_\infty)} \quad (2.17b)$$

Ec. (2.17) poate fi folosită la estimarea momentelor dipolului pentru neasocierea lichidelor organice. Pentru o vedere mai profundă vezi Tabelul 2.1. unde pentru un număr de molecule, momentul dipolului calculat utilizând Ec. (2.17) a fost comparat cu acela măsurat în fază gazoasă. În multe cazuri au fost găsite acorduri rezonabile. În plus, Tabelul 2.1. dă valoarea F care corespunde erorii ce apare în urma neglijării reacției câmpului. În marea majoritate a cazurilor $F = 1.9 - 3.3$, a fost găsit pentru o variație a lui $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$ de la 0.6 la 34. Aceasta înseamnă că factorul Onsager F este o corecție nespecifică.

Tabel 2.1. Comparația momentelor dipolului măsurate în faza gazoasă μ_{Gas} și estimarea proprietăților dielectrice a unui lichid utilizând formula Onsager μ_{Onsag} (Ec.2.17) .În plus factorul Onsager este dat.

Compus	TsKt	ε_S	ε_∞	$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$	μ_{Onsag} sDt	μ_{Gas} sDt	F
Chloroform	239	4.77	2.20	2.57	1.18	1.01	2.39
Bromoform	293	4.39	2.70	1.69	0.92	0.99	2.81
Chloromethane	253	12.6	1.97	10.6	1.74	1.87	2.43
Bromomethane	273	9.82	2.17	7.65	1.55	1.81	2.76
Bromoethane	293	9.39	2.13	7.26	1.84	2.03	2.55
Dichloromethane	288	9.28	2.13	7.15	1.68	1.60	2.55
Dobromomethane	288	7.41	2.49	4.92	1.37	1.43	2.87
Nitromethane	303	35.9	1.99	33.9	3.44	3.46	2.58
Cyanomethane	293	27.2	1.96	25.2	3.36	4.02	2.52
Chlorobenzen	293	5.64	2.43	3.27	1.40	1.69	2.69
Ethoxymethane	293	4.37	1.92	2.45	1.40	1.15	2.10
2,2-Dichloropropane	293	11.37	2.10	9.27	2.45	2.27	2.56
Cyacobenzene	288	26.0	2.44	23.5	3.48	4.18	3.13
Nitrobenzen	293	34.89	2.52	32.3	4.06	4.22	3.28
Propanone	298	20.7	1.93	18.7	3.03	2.88	2.45
Trimethylamine	273	2.57	1.95	0.62	0.66	0.61	1.88

Pentru asocierea polară a lichidelor Ec. (2.17) dă greș. Tabelul 2.2. compară momentele dipolului pentru lichidele asociate, estimate din ecuația lui Onsager, cu cele măsurate în fază de gaz. Motivele pentru producerea eșecurilor sunt corelarea orientării statice între moleculele care nu sunt considerate în derivata ecuației lui Onsager originală. Asemenea interacțiuni specifice dintre molecule pot fi cauzate de exemplu de legătura de hidrogen, interacțiunile steerice, etc. și pot conduce la asociații de molecule. Spectroscopia dielectrică aplicată pe asemenea lichide măsoară momentul dipolului efectiv al acestor adunări care poate fi mai mare sau mai mic comparat cu momentul dipolului unei singure molecule dependentă de structura moleculară.

Tabel 2.2. Comparația momentelor dipolului măsurate în faza gazoasă μ_{Gas} și estimarea proprietăților dielectrice a unui lichid utilizând formula Onsager μ_{Onsag} (Ec.2.17) pentru asocierea componentelor. În plus factorul Kirkwood/Frohlich este dat.

Compus	Tskt	μ_{Onsag} sDt	μ_{Gas} sDt	g
Hydrogen cyanide	293	5.66	2.98	1.899
Methanol	293	2.95	1.70	4.650
Formamide	293	4.91	3.73	1.310
Propionic acid	293	0.87	1.75	0.497
Heptanol-1	293	2.90	1.66	1.746
3-Ethylpentanol-3	297	1.08	1.61	0.670

În cadrul mecanismelor statistice contribuția orientării polarizării la funcția dielectrică este dată prin:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3k_B T \varepsilon_0} \frac{\langle P(0)P(0) \rangle}{V} = \frac{1}{3k_B T \varepsilon_0} \frac{\langle \sum_i \mu_i(0) \sum_j \mu_j(0) \rangle}{V} \quad (2.18)$$

unde $\langle P(0)P(0) \rangle$ este funcția de corelație statică a fluctuațiilor (dipolilor) polarizării. Simbolul (0) se referă la un timp arbitrar, de exemplu $t = 0$. În considerațiile viitoare el este redus pentru un timp scurt. Media indicată între paranteze trebuie să fie dată pentru întregul sistem considerând toate interacțiunile. Din punct de vedere practic, acest lucru este dificil de realizat de asemenea. De aceea, Kirkwood s14-16t și Frohlich s17t introduc factorul de corelație **g** pentru a modela interacțiunea dintre dipolii care respectă cazul ideal al dipolilor non-interacțiune. În general factorul de corelație Kirkwood/ Frohlich este definit prin :

$$g = \frac{\langle \sum_i \mu_i \sum_j \mu_j \rangle}{N\mu^2} = 1 + \frac{\langle \sum_{i < j} \mu_i \mu_j \rangle}{N\mu^2} = \frac{\mu_{Interact.}^2}{\mu^2} \quad (2.19)$$

unde μ^2 este media patrată a momentului dipolului pentru izolarea dipolilor non-interacțiune, care poate fi măsurată, de exemplu, în faza de gaz sau pentru diluarea soluțiilor. Factorul **g** poate fi mai mic sau mai mare decât 1 depinzând de cazul dacă moleculele au tendința de orientare anti-paralelă sau paralelă. Deci determinarea experimentală a lui **g** permite estimarea orientării moleculelor cu respectarea uneia față de alta.

Ec. (2.19) este o definiție formală a factorului de corelație Kirkwood/Frohlich. Pentru un calcul practic al factorului **g** Ec. (2.19) are aceleași dificultati ca Ec. (2.18). Pentru a simplifica această problemă Kirkwood/ Frohlich consideră o regiune conținând **N** molecule (vezi Fig. 2.2 c). Aceste molecule au fost tratate în mod special. Resturile **N-N** molecule au fost considerate ca în abordarea lui Onsager ca un infinit continuu unde comportarea dielectrică este caracterizată de ε_S . Cu aceste atribuiri se obține :

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{1}{3\varepsilon_0} F \cdot g \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.20a)$$

cu :

$$g = 1 + \frac{\langle \sum_{i=1}^{\tilde{N}} \sum_{i < j} \mu_i \mu_j \rangle}{\tilde{N} \mu^2} \quad (2.20b)$$

Precizia acestei metode poate fi crescută cât de mult este necesar prin mărirea lui \tilde{N} atât cât este nevoie. Calea cea mai ușoară spre calcularea factorului g este considerarea numai a vecinului cel mai apropiat al dipolului test selectat. Din această cauză g poate fi aproximat prin :

$$g = 1 + z \langle \cos \psi \rangle \quad (2.21)$$

unde z este număr de coordonare și ψ este unghiul dintre dipolul testat și un vecin al său. Tabelul 1.2. dă câteva valori pentru g pentru diferite lichide. Arată de asemeni largul efect pe care orientarea corelațiilor, exprimată prin g îl poate avea asupra lui ϵ_s .

Pentru un lanț polimeric izolat calcularea factorului g este mult mai complicată decât pentru moleculele cu greutate (masă) moleculară joasă, deoarece de la 10^4 la 10^6 atomii de carbon sunt covalent limitați pentru acest caz. Cu toate acestea, considerațiile teoretice sunt posibile în cadrul modelului Stării Izometrice de Rotație (RIS). În cazul orientării polimerilor corelația poate conduce la uriașe momente ale dipolului pentru întregul lanț.

2.3. Relaxarea Dielectrică

2.3.1. Teoria răspunsului Liniar și Teorema Disipării Fluctuației

Teoria relaxării dielectrice pentru puteri mici ale câmpului electric este un caz special al teoriei răspunsului liniar. În ceea ce urmează ne vom focaliza numai pe sistemul izotrop. În interiorul acestei abordări dependența de timp a răspunsului sistemului $\mathbf{y}(\mathbf{t})$, aceasta înseamnă răspunsul sistemului urmărind o perturbanța $\mathbf{x}(\mathbf{t})$, poate fi descrisă de o ecuație liniară. În dielectrice perturbanța este dependența timpul de câmpul electric extern $\mathbf{x}(\mathbf{t}) = \mathbf{E}(\mathbf{t})$ și răspunsul sistemului este polarizarea $\mathbf{y}(\mathbf{t}) = \mathbf{P}(\mathbf{t})$. În acest caz teoria răspunsului liniar dă

$$P(t) = P_\infty + \epsilon_0 \int_{-\infty}^t \epsilon(t-t') \frac{dE(t')}{dt'} dt' \quad (2.22)$$

unde $\epsilon(\mathbf{t})$ este timpul dependent de funcția dielectrică și P_∞ acoperă toate contribuțiile rezultate de la polarizarea indusă. Ecuația (2.22) este bazată numai pe liniaritate (răspunsul sistemului la două perturbanțe este suma celor două reacții) și cauzalitate (numai perturbanțele din trecut contribuie la răspunsul sistemului la timpul \mathbf{t}). $\epsilon(\mathbf{t})$ poate fi măsurat direct ca dependența timpului de răspuns, cauzat de o schimbare de tip pas a altui câmp electric ($d\mathbf{E}(\mathbf{t})/dt = E_0 \delta(\mathbf{t})$; $\epsilon(\mathbf{t}) = (\mathbf{P}(\mathbf{t}) - P_\infty) / E_0 \epsilon_0$). Această relație dintre dependența timpului de câmpul electric, polarizare și dependența de timp a funcției de relaxare este schițată în Fig. 2.3. pentru cazul schimbării câmpului electric .

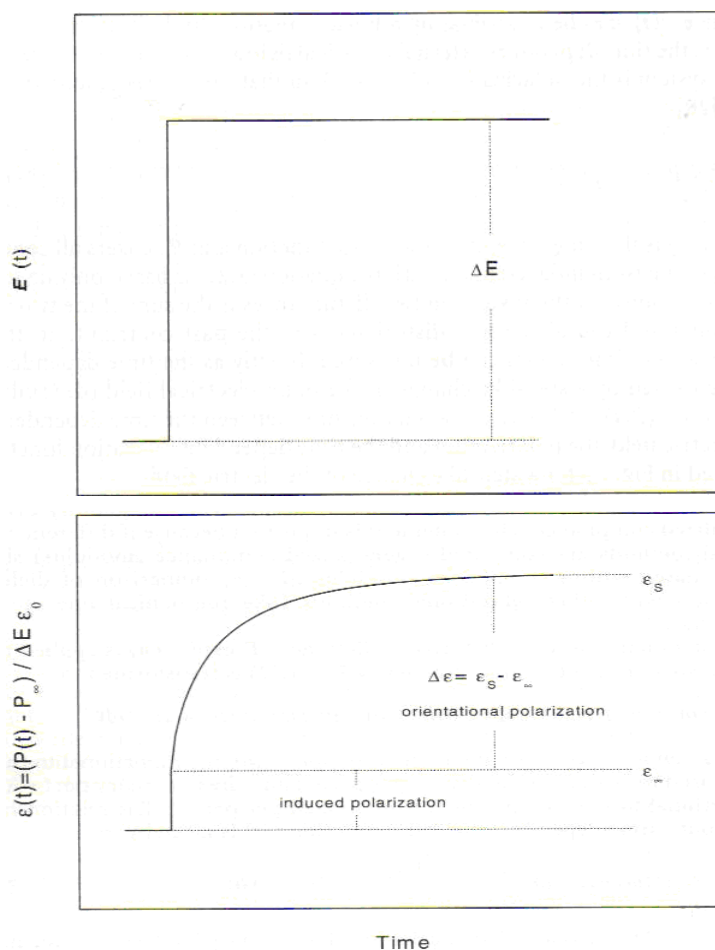


Fig. 2.3. Prezentare schematică a legăturii dintre dependența timpului de alt câmp electric ΔE (linia mică continuă), polarizarea P și dependența timpului de funcția de relaxare $\epsilon(t)$. Vectorul semn este omis pentru pentru simplificarea figurii. Simbolurile denotă norma vectorilor corespunzători

Deoarece polarizarea este o cantitate termodinamică intensivă $\epsilon(t)$ este în conformitate cu cazul general. Această afirmație este importantă deoarece dacă metodele experimentale diferite sunt comparate cu cazul general (module) ar trebui să fie comparate în conformitate.

Dacă în perioada staționară perturbanța $E(t)(\omega) = E_0 \exp(-i\omega t)$ este aplicată sistemului unde ω este frecvența unghiulară Ec. (1.22) este transformată în

$$P(t)(\omega) = \epsilon_0 (\epsilon^*(\omega) - 1) E(t)(\omega) \quad \text{cu} \quad \epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.23)$$

unde $\epsilon^*(\omega)$ este funcția dielectrică complexă. $\epsilon'(\omega)$ este proporțională cu energia reversibilă stocată în sistem per perioadă și partea imaginară $\epsilon''(\omega)$ este proporțională cu energia care este disipată per perioadă. Relația dintre $\epsilon^*(\omega)$ și dependența de timp a funcției dielectrice $\epsilon(t)$ este dată prin :

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad \epsilon_\infty = \int_0^\infty \frac{d\epsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.24)$$

Ec. (2.24) este un aspect Fourier sau imaginea completă a transformării LaPlace. Câteva relații viitoare între domeniul timp și frecvență sunt date în Fig. 2.4.

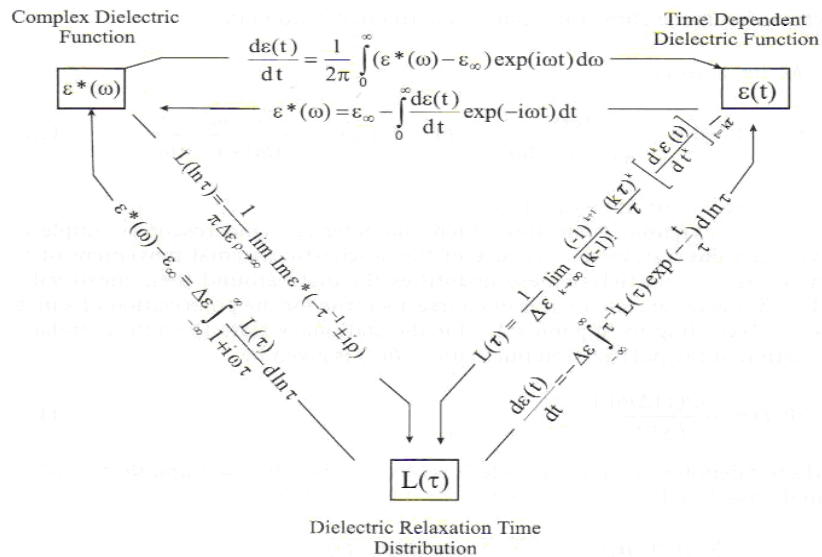


Fig.2.4. Legăturile transformării teoriei liniare a răspunsului dielectric

Ca pentru toate aspectele transformării Fourier ale unei funcții cauzale partea reală și partea imaginară a lui $\epsilon^*(\omega)$ sunt puse în legătură una cu alta de către relațiile Kramers/Kronig s13,20t.

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} = H[\epsilon''(\omega)] = \frac{1}{\pi} \oint \frac{\epsilon''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi$$

și

(2.25)

$$\epsilon''(\omega) = -H[\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty}]$$

Funcțional H st indică transformata Hilbert. Din punct de vedere experimental Ec. (2.25) înseamnă că ambele și $\epsilon'(\omega)$ și $\epsilon''(\omega)$ poartă aceeași informație. Cu toate acestea, datorită domeniului de frecvență limitat și contribuțiilor conductivității inclusiv Maxwell/Wagner sau polarizarea electrodului, aplicabilitatea practică a transformărilor Kramers/Kronig este limitată pentru experimentele dielectrice.

Puterea dielectrică $\Delta\epsilon$ poate fi obținută prin integrarea părții imaginare

$$\epsilon_S - \epsilon_{\infty} = \Delta\epsilon = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon''(\omega) d \ln \omega \quad (2.26)$$

direct din Ec. (2.25) pentru $\omega=0$.

Cum deja s-a văzut dependența de timp a funcției dielectrice $\epsilon(t)$ sau funcției dielectrice complexe $\epsilon^*(\omega)$ sunt în conformitate cu cazul general. Modulele relatate sunt numite module electrice $\mathbf{M}(t)$ în domeniul timp și module electrice complexe $\mathbf{M}^*(\omega) = \mathbf{M}'(\omega) + i \mathbf{M}''(\omega)$ în domeniul frecvenței unde \mathbf{M}' și \mathbf{M}'' indică corespunzător părțile reală și imaginară. Legătura dintre complianță și module este dată de

$$\int_{-\infty}^{\infty} M(t-\tau)\varepsilon(\tau)d\tau = -\delta(t) \quad (2.27)$$

unde $\delta(t)$ este funcția Dirac. În domeniul frecvența

$$M^*(\omega)\varepsilon^*(\omega) = 1 \quad (2.28) \quad \text{cu}$$

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad \text{și} \quad M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}$$

se obține relația de mai sus.

Cantitățile termodinamice care caracterizează o mostră macroscopică sunt valori medii. Cu toate acestea, datorită mișcării calorice stocastice a moleculelor (sau particulelor) aceste cantități fluctuează în jurul acestor valori medii. Această exprimare generală este de asemenea adevărată pentru polarizarea materialului. Pentru starea staționară funcția de autocorelare a fluctuației polarizării $\Phi(\tau)$ este dată prin

$$\Phi(\tau) = \frac{\langle \Delta P(\tau)\Delta P(0) \rangle}{\langle \Delta P^2 \rangle} \quad (2.29)$$

unde τ indică variabila de timp.

Este evident că $\Phi(0) = 1$ și $\Phi(\tau \rightarrow \infty) = 0$. Inserând Ec. (2.11b) se obține pentru $\Phi(\tau)$ următoarea relație:

$$\Phi(\tau) = \frac{\sum_i \langle \mu_i(0)\mu_i(\tau) \rangle + 2 \sum_i \sum_{i < j} \langle \mu_i(0)\mu_j(\tau) \rangle}{\left\langle \left(\sum_i \mu_i \right)^2 \right\rangle} \quad (2.30)$$

Ec. (2.30) este dependența de timp generalizată a Ec. (2.18). Prima parte din Ec. (2.30) este funcția autocorelării dipol-dipol în timp ce partea a doua descrie corelațiile transversale. S-a căzut de acord că termenii corelării transversale pot avea o mișcare considerabilă și că semnul lor poate fi pozitiv sau negativ. De asemenea, analiza datelor experimentale pentru tranziția dinamică sticloasă (α - relaxare) indică faptul că corelările transversale pot fi importante. De exemplu, dependența de temperatură a puterii de relaxare dielectrice a tranziției dinamice sticloase arată, pentru o gamă largă de materiale, o dependență de temperatură mult mai puternică decât cea practică de teoria Onsager/Kirkwood/Frohlich (Ec. 2.20). Aceasta poate fi privită ca o sugestie, că termenii corelării transversale pot fi importanți pentru procesele complexe. Ar trebui notat faptul că termenii corelării transversale nu includ numai corelări statice – care pot fi descrise în principal de factorul de corelație Kirkwood/Frohlich – ci de asemenea și corelării dinamice. Evident, corelările transversale vor descrește odată cu creșterea distanței dintre dipolii i și j . A fost în plus argumentată de către Williams și colaboratorii săi demonstrând că dependența de timp a corelării transversale poate fi egală cu dependența de timp a funcției autocorelării a dipolului test selectat.

Transformata Fourier inversă a funcției corelării $\Phi(\tau)$

$$\langle \Delta P^2 \rangle = \frac{\langle \Delta P^2 \rangle}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(\tau) \exp(i\omega\tau) d\tau \quad (2.31)$$

este numită densitate spectrală $(\Delta P^2)_\omega$ și este o măsură pentru frecvența distribuției fluctuațiilor ΔP . Dacă funcția corelării poate fi caracterizată de un timp de corelare τ_c ($\Phi(\tau) = \Phi(\tau/\tau_c)$) pentru densitatea spectrală se obține $(\Delta P^2)_\omega > 0$, considerat pentru un interval de frecvență în jur de $1/\tau_c$. În teoria probabilității densitatea spectrală este numită de asemeni puterea spectrului. Acest nume își are originile din investigarea statistică a fluctuațiilor tensiunii în interiorul unui izolator.

O altă reprezentare pentru a exprima caracteristicile frecvenței sau a timpului care contribuie la răspunsul dielectric este distribuția relaxării timpului $L(\tau)$. Pentru funcția dielectrică complexă considerăm

$$\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty = \Delta\varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{L(\tau)}{1+i\omega\tau} d \ln \tau \quad \text{cu} \quad \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) d \ln \tau = 1 \quad (2.32)$$

Un set mult mai complex de ecuații este dat în Fig. 1.3. Ec. (1.32) măsoară distribuția frecvenței în interiorul răspunsului dielectric de către funcțiile Debye. Dintr-un punct de vedere matematic Ec. (2.32) reprezintă o transformare Stiltje.

Teorema Disipării fluctuației (FDT) a lui Callen și Welton pune în legătură răspunsul sistemului la un alt sistem disturbat, cu fluctuații spontane în interiorul sistemului. Pentru sistemele clasice (fără efecte quantum) considerăm:

$$\langle \Delta P^2 \rangle_\omega = \frac{1}{k_B T} \frac{\varepsilon''(\omega) - 1}{\pi\omega} \quad \text{și} \quad \Phi(\tau) = \frac{1}{k_B T} \frac{\varepsilon(\tau) - 1}{\Delta\varepsilon} \quad (2.33)$$

Răspunsul macroscopic are legătură prin aceste ecuații cu fluctuațiile microscopice. Ec. (2.33) înseamnă că pentru perturbațe mici (liniare) un sistem reacționează numai în felul în care fluctuează.

2.3.2. Considerații Teoretice (Modelele)

Dintr-un punct de vedere microscopic funcția de corelare poate fi calculată prin mediile statistice mecanice ireversibile. În principal, polarizarea $\mathbf{P} = \mathbf{P}(\mathbf{q}, \mathbf{p})$ este o funcție a tuturor coordonatelor \mathbf{q} și impulsurilor \mathbf{p} . Energia sistemului este descrisă de Hamilton

$$H = H_0 + H_1(t) \quad \text{cu} \quad H_1(t) = -P(\mathbf{q}, \mathbf{p})E(t) \quad (2.34)$$

unde H_0 este energia de echilibru a sistemului și H_1 reprezintă energia fluctuațiilor mici. Funcția de corelație a fluctuației de polarizare este dată de

$$\langle P(0)P(\tau) \rangle = \int dp \int dq P(p, q) f(p, q)$$

cu

$$f(p, q) = Q^{-1} \exp \left[-\frac{H(p, q)}{k_B T} \right]$$

(2.35)

unde Q este funcția partiție a sistemului .

Evaluarea Ec. (1.35) este dificilă deoarece numai în cazuri rare polarizarea este cunoscută ca o funcție a tuturor coordonatelor și impulsurilor. De aceea uzual, modelele trebuie să fie folosite pentru a descrie fenomenul de relaxare dielectrică și să extragă informația de la acestea.

Ec. (1.35) este o reacția generală a statisticilor fizice. Cu toate acestea, luând în considerare că spectroscopia dielectrică măsoară reorientarea proprietăților dipolilor care sunt limitați la molecule, se pot introduce în sensul Ec. (1.12) coordonatele sferice în locul celor carteziane. De aceea, pentru un dipol de referință Ec. (1.35) poate fi rescrisă ca

$$\Phi(t) = \frac{\langle \mu(t) \cdot \mu(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} = \int \int_{\Omega \Omega_0} f(\Omega, t / \Omega_0, 0) f(\Omega_0) \cos \theta \cdot d\Omega \cdot d\Omega_0 \quad (2.36)$$

unde $f(\Omega_0)$ ¹⁴ este distribuția inițială a dipolilor și $f(\Omega, t / \Omega_0, 0)$ este probabilitatea condițională a optinerii dipolului vector la Ω la timpul t permițându-i să aibă orientarea Ω_0 la $t=0$. $\cos \theta$ indică proiecția vectorului dipolului $\mu(\Omega)$ având o orientare Ω la timpul t , pe vectorul $\mu(\Omega_0)$ având orientarea Ω_0 la $t=0$.

Mori, Zwanzing și colaboratorii lor au arătat că de fiecare dată funcția de corelare poate fi exprimată de către o funcție memorie $K(t)$. Acest lucru a fost accentuat recent de Williams. Există mai multe căi pentru a exprima $\Phi(t)$ prin $K(t)$. O posibilitate este exprimarea transformatei Fourier $\Phi^*(\omega)$ a lui $\Phi(t)$ printr-o fracție continuă $K_n^*(\omega)$ a transformărilor Fourier cu n funcții de memorie $K_n(t)$. Această funcție continuă poate fi trunchiată la același nivel $m < n$. O altă cale pentru reprezentarea lui $\Phi(t)$ a fost dată de Berne. $\Phi(t)$ a fost exprimat prin cuplarea unui set de ecuații integrale Voltera implicând funcțiile memorie $K_n(t)$ care corespund desigur reprezentării fracției continue. A fost accentuat de către Douglas și Hubbard faptul că funcția de corelație a unei proprietăți observabile poate fi descrisă prin:

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\int_0^t K(t-\tau)\Phi(\tau)d\tau \quad (2.37)$$

Dacă $K(t)$ poate fi calculat pentru un model molecular, sau dacă $K(t)$ poate fi exprimat printr-o funcție empirică funcția de corelație și deasemenea cantitățile observabile, ca funcția dielectrică, pot fi calculate. În cadrul teoriei răspunsului liniar funcția memorie poate fi pusă în legătură cu funcția de corelație a fluctuațiilor forțelor proiectate.

Relaxarea Debye

Neglijând efectele de inerție cel mai simplu mod de calcul a dependenței de timp a comportării dielectrice este presupunerea faptului că sarcina este proporțională cu valoarea sa reală.

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} P(t) \quad (2.38)$$

unde τ_D este o caracteristică a timpului de relaxare. Ec. (1.38) conduce la o scădere exponențială pentru funcția de corelație $\Phi(\tau)$

$$\Phi(t) = \exp\left[-\frac{t}{\tau_D}\right] \quad (2.39)$$

Pentru funcția dielectrică complexă $\varepsilon^*(\omega)$ se obține:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D} \quad (2.40)$$

Ec. (2.39) nu îndeplinește condițiile matematice care sunt necesare pentru funcția de corelație pentru $t \rightarrow 0$. De aceea, pentru un timp scurt $\Phi(\tau)$ trebuie să fie înlocuită de o altă relație funcțională cum ar fi cea a lui Gauss.

Ec. (2.39) poate fi justificată prin diferite modele moleculare. Primul este un model simplu de potențial dublu cu stările stabile 1 și 2. Stările au populațiile n_1 și n_2 . Fluctuațiile calorice conduc la tranziția de la 1 la 2 cu rata τ_{12} și de la 2 la 1 cu rata τ_{21} (Fig. 2.5a).

Un potențial simetric ($\tau_{12}=\tau_{21}=\tau$, $n_1=n_2=1/2$) este disturbat de un alt câmp electric cu $\Delta U = -\mu E \neq 0$, care conduce la $\tau_{12} \neq \tau_{21}$ și $n_1 \neq n_2$

$$n_2 = n_1 \exp\left[-\frac{2\Delta U}{k_B T}\right] \quad (2.41)$$

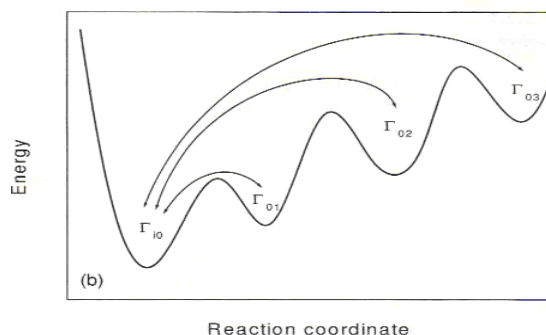
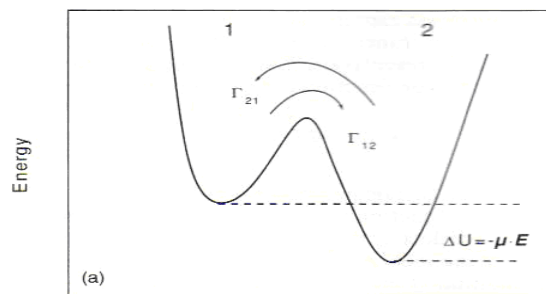


Fig. 2.5 a) Modelul unui potențial cu două minime. Un câmp electric exterior disturbă potențialul simetric prin $\Delta U = -\mu E \neq 0$. b) Modelul unui potențial asimetric cu patru minime pentru un dipol

Polarizarea sistemului poate fi calculată prin $P = \mu(n_1 - n_2)$. După comutarea pe off a câmpului electric $\Delta U = 0$ la timpul $t=0$ populațiile se schimbă în conformitate cu $dn_1/dt = -n_1\Gamma + n_2\Gamma$. Pentru polarizare se obține :

$$\frac{dP}{dt} = \exp\left[\frac{dn_1}{dt} - \frac{dn_2}{dt}\right] = -2\mu\Gamma[n_1 - n_2] = -2\Gamma P(t) \quad (2.42)$$

Ec. (2.42) corespunde Ec. (2.39) cu $\tau_D = 1/2 \Gamma$.

Relaxarea Debye poate fi de asemenea derivată în cadrul modelului difuziei rotaționale. În interiorul acestui model mișcarea fluctuației unui dipol rigid izolat (rotator) este privită, în mediu vâscos, sub influența forței stocastice. Pentru simplificare, alt câmp electric $E(t)$ ar trebui să aibă direcția la axa Z. Comportarea dinamică a rotatorului este dată prin razele sale și coeficientul de difuzie rotațional D_{Rot} . Funcția de distribuție a orientărilor $f(r,t)$ poate fi descrisă de o ecuație Focker/Planck s30t

$$\frac{\partial f(r,t)}{\partial t} = D_{Rot} \Delta \left[f(r,t) - \frac{\mu E(t)}{k_B T} f(r,t) \right] \quad (2.43)$$

unde Δ înseamnă a doua diferențială cu privire la coordonatele spațiului Tranziția la coordonatele sferice și luând în considerare faptul că problema este simetrică cu privire la x și y, conduce la (vezi Fig. 2.1) :

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_{Rot} \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \left(\frac{\partial f}{\partial \theta} + \frac{\mu E(t) \sin \theta}{k_B T} \right) \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2} \right) \quad (2.44)$$

Datorită simetriei asumate a rotatorului cu privire la axele sale lungi, Ec. (2.44) poate fi rezolvată prin dezvoltarea în polinomi Legendre $P_m(\cos(\theta))$ (vezi de asemenea Ec. 2.13), m conține ordinul polinoamelor și funcția de corelație poate fi exprimată prin:

$$\langle P_m(\cos \theta(t)) P_m(\cos \theta(t)) \rangle = \exp(-m(m+1)D_{Rot}t) \quad (2.45)$$

Numai componenta momentului dipolului care este paralelă pe un alt câmp electric contribuie și din acest motiv numai primul polinom ($m=1$) $P_1(\cos(\theta)) = \cos(\theta)$ trebuie să fie considerat. Aceasta înseamnă că pentru relaxarea dielectrică modelul difuziei rotaționale conduce la o funcție de corelație exponențială cu $\tau_D = 1/(2D_{Rot})$. Pentru alte experimente cum ar fi măsurările efectului Kerr, Raman și propagarea luminii sau spectroscopia NMR, măsurarea cantității este proporțională cu $P_2(\cos(\theta))$. Aceasta trebuie luată în considerare la comparația diferitelor metode experimentale.

În cadrul funcției memorie formal (compară Ec. 1.37) relaxarea Debye este obținută prin

$$K(t-\tau) = \frac{\delta(t-\tau)}{\tau_D} \quad (2.46)$$

Ec. (2.46) implică faptul că evenimentele moleculare, conducând la o relaxare de tipul Debye, nu sunt corelate nici unul, nici în timp nici în spațiu.

3. OBTINEREA PATTERN-ULUI DIELECTRIC la produsele alimentare si identificarea domeniilor de frecventa de maxima sensibilitate

3.1. Descriere generala a tehnicii software

WinDETA este un pachet software care poate controla complet performanțele sistemelor de măsurare electrice și magnetice sau a componentelor, materialelor, mostrelor electrochimice sau interfețelor. Datele măsurate sunt **evaluate, afișate și exportate** altor programe în forme variate. Sunt posibile **măsurări până la patru dimensiuni**.

Această documentație presupune că sunteți familiarizați cu conceptele de bază Windows-MS, măsurările de impedanță și spectroscopia dielectrică, conductivitatea și spectroscopia magnetică.

WinDETA suportă trei stări ale măsurării:

1. Măsurarea impedanței complexe Z a unei mostre electrice. Z poate fi evaluată ca o impedanță complexă, admitanță, capacitate sau inductivitate. Ambele circuite, paralel și serie, sunt suportate. În plus, valorile absolute pentru fiecare din cele patru circuite sunt disponibile.

2. Măsurarea proprietăților electrice intrinseci a materialului, care pot fi evaluate fiecare sub forma funcției dielectrice a materialului $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$ sau a conductivității sale specifice $\sigma = \sigma' - i\sigma''$. Pentru aceste tipuri de măsurări, o celulă mostră este cerută acolo unde materialul supus testării este aranjat și controlat într-un mod favorabil. Proprietățile electrice sunt calculate de la impedanța celulei de probă și de la geometria sa. Un grup potrivit de celule de probă dielectrice este disponibil de la **NOVOCONTROL**.

3. Măsurarea proprietăților magnetice intrinseci ale materialelor, care sunt evaluate ca permeabilitatea materialului $\mu = \mu' - i\mu''$. Pentru acest tip de măsurare este cerută o celulă de probă magnetică în care materialul supus testării este aranjat. Proprietățile magnetice sunt calculate de la impedanța celulei de probă și de la geometria sa. Măsurările magnetice sunt suportate pentru analizele de impedanță **RF, Hewlett Packard 4219 și Hewlett Packard 4991** în combinație cu celulele de probă magnetice **HP 16454S** sau **L**. Impedanța materialului electric sau proprietățile electrochimice nu sunt în general constante, dar depind de condițiile fizice și chimice. Scopul final al WinDETA-ei este de a măsura, evalua și afișa această dependență.

Impedanța mostrei în general variază cu frecvența f și temperatura T a măsurării. În plus, WinDETA suportă timpul, tensiunea a.c. și d.c., curentul a.c. și d.c., dependente de măsurări, care sunt în special importante pentru caracterizările electrochimice. Cum cantitățile din 1. și 2. sunt funcții dependente de exemplu de f, T, t ($eps(f, T, t)$) aceste cantități (impedanța,

răspunsul electric) sunt numite **dependente sau variabile ne-libere**. Variabilele, ca de exemplu f , T și t , nu depind de altele și de aceea sunt numite **independente sau variabile libere**. Corespunzător cu variabilele libere, WinDETA are patru liste de valori, în care puteți introduce grupul de valori pe care intenționați să le măsurați mai târziu. Puteți selecta care **combinație a listelor** ar trebui să fie utilizată și **execuția succesiunii valorii din liste**. WinDETA tratează fiecare valoare listă ca o dimensiune separată. De aceea, măsurările până la a patra dimensiune sunt posibile.

În plus, pentru fixarea punctelor setate în listele de valori pentru temperatură și lista timpului pot fi definite **serii arbitrare ale rămpilor de temperatură sau intervale de timp pentru măsurările continue**. Pentru a începe o măsurare vezi **Setările pentru o măsurare**.

Datele măsurate pot fi **afișate grafic** în **diagrame 2d** și **3d** sau exportate ca **fișiere ASCII** către disc. Conținuturile tuturor ferestrelor graficelor pot fi trimise la o imprimantă sau un copiator clipboard cu o rezoluție ridicată.

În plus față de măsurările liniare descrise mai sus, WinDETA suportă măsurări a contribuțiilor armonicilor superioare în răspunsul probei la curent și tensiune. Prin intermediul acestei mostre, poate fi caracterizat răspunsul non-liniar la aplicarea tensiunii. Mostrele non-liniare creează un răspuns curent, conținând în plus față de componenta de la aplicarea tensiunii de bază, componentele de frecvență la multiple frecvențe de bază care sunt numite armonice superioare. WinDETA suportă caracterizarea armonică superioară pentru componentele armonice superioare în amplitudine și fază cu respectarea ondulației de bază. În plus față de măsurarea complexă a mostrei, la componentele de tensiune și curent, componentele armonice pot fi exprimate ca fiind **dependente sau variabile non-liniare**. Pentru detalii faceți referire la **Definirea unei măsurări cu Armonici superioare și Evaluarea armonicilor superioare**.

Pentru analizele electrochimice sunt suportate sistemele de măsurare a impedanței cu potențiostat și galvanostat de control.

WinDETA măsoară schimbările minore în proprietățile materialului atâta timp cât el este supus unui câmp electric periodic pentru a caracteriza cinetica lui moleculară.

Măsurările dielectrice, magnetice, conductivitatea și impedanța pentru materiale și componente sunt îndeplinite automat în dependență de cinci **variabile libere**: frecvență, temperatură, timpul tensiunii c.a., tensiunea c.c., curentul c.a. și curentul c.c..

Pentru evoluția mostrelor electrochimice, cum ar fi conductorii ion, electroliții și straturile interfeței metal electrolit, dispozitivele speciale sunt suportate și pot aplica controlat tensiunile d.c. în modul Potențiostat și curentul în modul Galvanostat cât timp impedanța spectrală este măsurată.

Până la patru variabile libere pot fi aranjate în ordine arbitrară și deci definirea a încă **unei măsurări dimensionale** până la patru dimensiuni. Pentru fiecare variabilă liberă utilizatorul poate crea o **valoare listă** conținând până la 1000 de puncte cu o durată liniară, logaritmică sau arbitrară între puncte.

În plus, pentru fixarea punctelor setate, pot fi definite, pentru temperatură și lista timpului, **serii arbitrare ale rampelor de temperatură sau intervalele de timp pentru măsurările continue.**

Pentru a aduce mostra într-o stare definită înainte de începerea și după terminarea unei măsurări, variabilele libere pot fi setate de utilizator definind valorile **start** și **sfârșit**.

Pe parcursul măsurării, datele sunt afișate on-line ca o diagramă și ca un tabel numeric într-o **fereastă log**. În plus, toate activitățile WinDETA-ei și starea dispozitivelor este scrisă sub forma unui **mesaj într-o fereastă**. În final starea actualului sistem este afișată grafic într-o **fereastră a stărilor și temperatura log a graficelor ferestrei**.

Evaluarea datelor

Funcția complexă dielectrică, conductivitatea specifică și permeabilitatea magnetică sunt evaluate pentru fiecare punct al datelor în dependență de variabilele libere. Impedanța monstreii Z^* poate fi evaluată ca o impedanță complexă, admitanță, capacitate sau inductivitate. Ambele circuite, paralel și serie, sunt suportate.

În plus, sunt înregistrate și afișate în grafice variabilele impedanței, timpul măsurat, mostra de temperatură, tensiunile și curenții a.c.,d.c..

Măsurările non liniare și armonicile superioare

În plus termenilor liniari relațai, pentru undulațiile tensiunii și curentului de bază descrise mai sus, pot fi măsurate, evaluate și afișate tensiunea și curentul mostrei pentru toate **variabilele și cantitățile**, în același mod ca pentru termenii liniari corespondenți, pentru caracterizarea proprietăților non liniare a mostrei pentru **componentele armonice superioare**.

Formatele datelor

Datele complete a unei măsurări, care poate să conțină un număr arbitrar de puncte ale datelor și până la patru variabile libere în patru dimensiuni, sunt **salvate** ca un dosar în **format intern**. Datele sunt exportate altor programe, cum ar fi **tabelele ASCII** în câteva formate definite de utilizator sau prin intermediul Windows clipboard. Diagramele împreună cu datele lor sunt salvate ca obiecte dosar.

Graficele

Toate datele evaluate sunt **afișate în grafice 2d sau 3d**, care sunt printate pe aproape toate imprimantele cu rezoluția cea mai mare, sau exportate către alte aplicații Windows. Dimensiunea diagramelor este variată prin simpla schimbare a dimensiunii ferestrei. Mai mult, utilizatorul poate marca arbitrar ariile în diagrame cu mouse-ul, care cu alte cuvinte sunt **mărite** la dimensiunea totală a ferestrei. Toate diagramele suportă o scalare manuală sau automată, scalare liniară sau logaritmică și inversiuni ale axelor.

Diagramele 2d au două axe-y diferite. Un număr arbitrar de curbe de date, de la una sau mai multe măsurări sau de la șirurile externe ASCII, pot fi **adăugate** de utilizator pentru fiecare axă-y. **Axele-x**, afișează fiecare, una din cele patru variabile sau una din variabilele dependente. Ultima opțiune este disponibilă de exemplu pentru punctele marcate Cole/Cole. Diagramele 2d sunt salvate de asemenea și încărcate pe disc împreună cu curbele lor de date, ca propriile șiruri de date.

Până la 12, diagramele 3d pot fi afișate simultan în **ferestre 3d** diferite. Pentru fiecare diagramă utilizatorul poate selecta două variabile libere, una din variabilele ne-libere și orientarea diagramei se face în direcții arbitrare. Punctele datelor, care nu pot fi măsurate sunt fiecare omise sau interpolate.

Manipularea

Pentru fiecare WinDETA, contextul senzitiv al ajutorului on-line este disponibil, conținând documentația sistemului și sugestiile pentru soluționarea problemelor principale, prin utilizarea legăturilor încrucișate.

Configurația sistemului, incluzând numărul și poziția ferestrelor, selecțiile în dialoguri și liste pot fi salvate în **fișierele „pre-set”**. WinDETA suportă două tipuri de multisarcini. Prima, WinDETA poate rula împreună cu alte aplicații Windows fără să blocheze sistemul. A doua, WinDETA are câteva sarcini interne, lucrând independent și simultan una față de alta. De exemplu, utilizatorului îi este permis să afișeze datele și să schimbe configurațiile în timp ce măsurarea rulează și controlul temperaturii este activat.

3.2. Rularea unei măsurări

Puteți verifica ca toate configurațiile pentru măsurare să fie începute cu **Arătarea Definițiilor** din meniul **Măsurare**.

Înainte de începerea unei măsurări, verificați dacă toate conectările dispozitivelor sunt ok, o mostră adecvată este conectată la impedanța de măsurare a sistemului și toate dispozitivele cerute sunt comutate pe on. Dacă folosiți o tensiune d.c. sau un control al timpului, vedeți Variabilele Independente sau Libere pentru restricțiile acestor măsurări.

De asemenea asigurați-vă că toate dispozitivele sunt calibrate corespunzător.

Dacă utilizați un **Analizor ALPHA-A + Interfața Electrochimică POT/GAL 15V10A și 30V2A**, terminalele CE și WE trebuie să fie conectate intern la instrument așa cum este descris în **Configurația (ALPHA + POT/GAL)** înainte ca măsurarea să fie începută.

O măsurare poate fi începută în trei moduri:

1. Selectați **Start** din meniul **Măsurării** pentru a începe o măsurare completă utilizând toate **listele de valori** definite în **ordinul listei, condițiile de pornire și condițiile de final**.

2. Selectați **Start Single Sweep** din meniul **Măsurării** pentru a începe o măsurare dimensională care utilizează numai prima valoare din listă (cu ordinul cel mai scăzut) definită în ordinul listei. Condițiile de început și de final sunt ignorate.

3. Selectați **Restart** din meniul **Măsurării** pentru a restarta o măsurare care a fost abandonată înainte ca toate valorile să fie măsurate. Valorile, măsurate deja, nu sunt clarificate și sarcinile măsurării sunt să restarteze poziția întreruperii. O măsurare este abandonată dacă selectați **Stop** din meniul **Măsurării** sau dacă pe parcurs se întâmplă o eroare.

Dacă o măsurare rulează, aveți următoarele opțiuni pentru controlul ei:

1. Selectați **Stop** din meniul **Măsurării** pentru a întrerupe sarcina măsurării și resetarea tuturor dispozitivelor. O măsurare oprită poate fi reinițializată cu **Restart (meniul Măsurării)**.

2. Selectați **Pause (pauză)** din meniul **Măsurării** pentru a face o pauză a măsurării impedanțelor punctelor. Toate dispozitivele și inițializările rămân neschimbate, controlerele variabilelor libere și sarcina măsurării rămân active.

3. Selectați **Resume (reluare, reîncepere)** din meniul **Măsurării** pentru a reactiva o pauză a măsurării.

4. Dacă este selectat **Skip Temperature Stabilization (stabilizarea temperaturii omise)** din meniul **Măsurării**, începe blocarea măsurării impedanței următoare indiferent de valoarea procesului temperaturii actuale (reale).

5. Dacă este selectată **Skip to the End of inner List (omiterea până la sfârșit a Listei interioare)** din meniul **Măsurării**, WinDETA marchează toate punctele de impedanță (**variabilele dependente**) de la punctul actual până la ultimul punct din lista de valori cu ordinul cel mai scăzut, ca **puncte rele**, și continuă cu punctul următor al variabilelor libere. **Notă:** Valoarea listă cea mai scăzută (**variabilele libere**) rămâne neschimbată.

După ce măsurarea este făcută, WinDETA este îndeplinită complet automat. În general sunt executați următorii pași:

- **Fișierul rezultat** este inițializat pentru o nouă măsurare.
- Toate **dispozitivele** care sunt utilizate în măsurare sunt inițializate.
- **Valorile listelor** variabilelor libere sunt resetate.
- Axele-**x** a **ferestrei on-line** sunt setate la variabila corespunzătoare listei cu ordinul cel mai scăzut.
- Dacă o temperatură listă sau o **condiție a temperaturii de început** este definită, controlerul temperaturii active este inițializat.

- Sarcina măsurării este pornită.
- Controlerele sunt setate la valorile **condițiilor de început**.
- WinDETA așteaptă până când toate condițiile de început se potrivesc.
- Nod (bucă): Punctele setate ale controlerelor sunt setate către următoarea combinație a variabilelor libere.
- WinDETA așteaptă până când valorile tuturor controlerelor din proces se potrivesc cu punctele lor setate (vezi pentru detalii **Variabilele Independente** sau **Libere**).
- O măsurare a impedanței este pornită.
- WinDETA așteaptă până când măsurarea impedanței este completă.
- Dacă măsurarea este validă, impedanța și timpul actual sunt salvate pe disc și în **obiectul măsurării interne**. Dacă controlul temperaturii este activ, de asemenea actuala temperatură este salvată. Variabilele independente sunt calculate și trimise către **on-line** și **log windows**.
- Dacă nu au fost măsurate toate punctele din listele de valori, WinDETA continuă cu Bucă (nodul).
- Controlerele sunt setate la valorile **condițiilor de sfârșit**.
- WinDETA așteaptă până când toate condițiile de sfârșit se potrivesc.
- Toate dispozitivele sunt resetate, generatorul sistemului de măsurare a impedanței este comutat pe off. Dacă controlul temperaturii a fost activat, și **Heating off (End Conditions, meniul Măsurării)** este permis, el este comutat pe off.
- Terminarea sarcinii măsurării.

Fiecare activitate a sarcinii măsurării este trimisă **ferestrei mesaj**. Starea actuală a sistemului este afișată în **ferestra stărilor**.

Dacă **fișierul temperaturaturii de logare** este disponibil, temperatura actuală a punctelor setate și valorile procesului sunt trimise către **ferestra temperaturii de logare**.

Sarcina măsurării lucrează cu unul din firele multisarcină interne ale WinDETA-ei, fiind executată de la unul la altul cvasi paralel. Pentru motive interne, nu puteți încărcă rezultatul fișierului sau să schimbați câteva configurații în meniul **Măsurării** atâta timp cât sarcina măsurării este activă. Toate celelalte trăsături ale WinDETA-ei pot fi utilizate pe parcursul măsurării. E.g. puteți afișa datele măsurate până în prezent în **multigrafice** sau **fereste-3d** sau să schimbați configurația temperaturii de control a sistemului. Mai mult, puteți executa alte programe WINDOWS cât timp WinDETA este măsurată. Desigur, dacă controlul timpului este activ aceste programe nu trebuie să blocheze sistemul un timp îndelungat.

Remarcă: dacă rulați WinDETA pe un PC cu performanță scăzută, este cerut o mulțime de timp CPU pentru updatarea ferestrelor active (**online, message, status, log și temperature Log Windows**). Ca rezultat, WinDETA însăși sau alte programe pot fi încetinite. Acest lucru poate fi evitat prin închiderea ferestrelor de care nu este nevoie actual sau prin comutarea WinDETA-ei din icoana sa. Deasemenea **salvând mesajul, logarea și fișierele**

temperaturii de logare pe disc s-ar putea comuta pe off deoarece aceste fișiere pot deveni un pic cam largi.

3.3. Afișarea și Exportarea Datelor

Data unei măsurări curente în desfășurare este afișată în grafice 2D în **Fereastra Online** și ca un tabel de numere în **Fereastra Log**. Aceste ferestre nu pot afișa datele din fișiere.

În plus, datele provenite din **măsurarea obiectelor** cu WinDETA sunt afișate ca diagrame multi curbe 2D în **Fetresterele Multi Grafice** și diagrame suprafață 3D în **Ferestrele 3D**.

Obiectul măsurat de WinDETA păstrează o măsurare dielectrică dimensională mult mai completă. Faceți referire la **Definirea unei Măsurări utilizând Listele de valori și Selectarea Datelor din Măsurare** pentru detalii cu privire la măsurările dimensionale.

Selectați **Încărcarea rezultatului Măsurării**, pentru a încărca o măsurare de la disc în măsurarea obiectului cu WinDETA.

Notă: Dacă o nouă măsurare este începută, WinDETA încarcă măsurarea obiectului automat cu măsurarea curentă în desfășurare. Numele fișierului măsurării conținut în obiectul măsurării este afișat de WinDETA în general în titlul barei ferestrei.

Pentru a afișa datele de la măsurările obiectelor cu WinDETA în **Multi Grafice Windows:**

- Selectați **Multi Graficele** din meniul **Windows** pentru a deschide fereastra.
- Selectați **Axele Multi Graficelor** din meniul **Axelor** pentru a configura diagrama axelor și alte opțiuni ale diagramei.
- Selectați **Curbele Multi Graficelor** din meniul **Axelor** pentru a adăuga sau șterge curbele din măsurarea obiectului cu WinDETA din diagramă.

Notă: Fereastra Multi Graficelor nu este clarificată dacă un nou fișier este încărcat în măsurarea obiectului. De aceea, curbele câtorva măsurări pot fi afișate împreună cu ferestrele multi graficelor.

Pentru a afișa datele din măsurarea obiectelor cu WinDETA sub formă de digrame 3D:

- Selectați **Noul 3D** din meniul **Windows** pentru a descide o nouă fereastră 3D.
- Selectați **Configurția (3D)** din meniul local al ferestrei 3D pentru a selecta datele curbelor și opțiunile diagramei. Diagrama va fi afișată după selectarea butonului dialog **OK**.

Pentru a exporta datele din măsurarea obiectelor cu WinDETA sub formă de fișiere ASCII:

- Selectați **Salvarea Măsurării ca ASCII** din meniul **File**.

Notă: Toate meniurile de mai jos sunt disponibile de asemenea pentru **Afișarea și Exportarea Rezultatului** (meniul File).

WinDETA suportă patru tipuri de grafice windows:

1. Graficele ferstrelor online. Afișează data actuală pe parcursul măsurării. Selectați **Axele Online** din meniul **Axelor** pentru a schimba **variabilele dependente** din diagramele axelor-**Y** sau configurația sa. WinDETA selectează automat **lista cu ordinul cel mai scăzut**, ca axe-**X**, și updatează diagrama cu valorile actuale ale măsurării. Fereastra online poate arăta numai o curbă pe fiecare din axele-**Y**. Măsurările depozitate ca fișiere pe disc nu pot fi afișate. Acestea pot fi făcute în **fereastra Multi Graficelor** și în **ferestrele graficelor 3D**.

2. Fereastra Multi Graficelor. În contrast cu fereastra Online, nu este updatată automat de WinDETA, dar poate să păstreze un număr arbitrar de curbe pentru fiecare din axele-**Y**. În plus, axele pot fi inversate și axele-**X** pot fi de asemenea utilizate pentru variabilele dependente.

- Selectați **Axele Multi Graficelor** din meniul **Axelor** pentru a schimba **variabilele dependente** sau **variabilele libere** din diagramă sau configurația sa.
- Selectați **Curbele Multi Graficelor** din meniul **Axelor** pentru a adăuga sau șterge curbele din **măsurarea obiectului** WinDETA-ei sau din fișierele ASCII din diagramă.

Obiectul măsurat de WinDETA păstrează intrarea unei măsurări, îndeplinită curent sau o măsurare încărcată pe disc. Pentru detalii referiți-vă la **Afișarea sau Exportarea Datelor**.

Important: Cu toate că datele din fișierele ASCII și datele interne pot fi afișate împreună într-o singură diagramă, există o diferență importantă între ele. Datele interne sunt recalculat de fiecare dată când schimbați variabilele dependente de axele-**Y**, de aceea întotdeauna arată rezultate valide. **Datele încărcate de la fișierele ASCII sunt afișate în diagramă ca numere simple, indiferent de cantitățile fizice ale axelor-**Y**. De aceea, datele ASCII nu sunt recalculat dacă variabilele axelor-**Y** sunt schimbate și în general vor deveni invalide în acest caz.**

3. Ferestrele Graficelor 3D. Pot arăta una din variabilele dependente de axele-**Z** în dependență de două variabile libere axele-**X** și **-Y**. Fiecare diagramă a axelor poate fi schimbată în mărime (dimensiune). Diagrama poate fi rotită în jurul axelor-**X** și **-Z**.

- Selectați **Noul 3D** din meniul **Windows** pentru a crea o nouă fereastră 3D. Puteți deschide până la opt ferestre 3D deodată.
- Selectați **Cofigurația (3D)** din **meniul local al ferestrei 3D** pentru a afișa datele **măsurării obiectului** de către WinDETA și pentru a selecta axele și configurația diagramei. Obiectul măsurat de WinDETA păstrează intrarea unei măsurări, îndeplinită curent, sau o măsurare încărcată pe disc. Pentru detalii referiți-vă la **Afișarea și Exportarea Datelor**.

4. Temperatura Graficelor de Logare. Pot arăta temperatura punctului setat și valoarea procesului dependent de timpul actual măsurat sau a unei temperaturii de logare.

- Selectați **Numele Fișierului Setat** din meniul **File**, pentru a permite temperatura de logare.

- Selectați **Graficele Axelor Temperaturii de Logare** pentru a selecta intervalul de timp selectat în fereastra temperaturii de logare.

Toate ferestrele graficelor suportă următoarele trăsături comune:

- Redimensionarea dimensiunii ferestrei prin tragerea colțurilor. Dublu clic pe ferestrele din cadrul de sus pentru comutarea dintre dimensiunea completă și utilizarea dimensiunii definite.
- Utilizați întrerupătorul drept al mouse-ului pentru a intra în **modul amplificare** care vă permite să măriți arbitrar dreptunghiurile graficelor.
- Datele pot fi gradate auto sau manual. Dacă o axă este gradată manual, trebuie să selectați valoarea **Min** și **Max** care definesc bordurile invizibile, prin care datele sunt captate și scala axelor este auto-scalată. Limitele unei axe are efect de asemenea la scalarea altei axe în asemenea mod încât numai datele care sunt în toate limitele scalării manuale a axelor sunt utilizate pentru auto-scalare. Acestea oferă posibilitatea unei opțiuni ușoare pentru a vedea sectoarele datelor cu o rezoluție superioară.

4. Determinarea parametrilor dielectrici la produsele alimentare selectate.

În cadrul acestei etape au fost realizate o serie de analize dielectrice și chimice cu scopul demonstrării reproductibilității rezultatelor și a calibrării aparatului de măsură.

COMPUȘII FUNCȚIONALI PENTRU SUBPRODUSELE CEREALIERE

Compoziția	Orz	Maț	Borhot de maț	Radicele de maț
s.u.%	87,3	90,6	3,5	88,97
umiditate %	13,92	6	8	11,03
Zaharuri totale, %, cu posibilele componente: Glucoză, fructoză, maltoză, sucroză	61,09	7,73	9	42
Celuloză, % fibre	2,78	5,64	5,5	14
Proteine totale, %, din care aminoacizi neidentificați de noi: triptofan, trionină, izoleucină, leucină, lizină, histidină, metionină, cisteină, fenilalanină, tirozină, valină, arginină, alanină, proline, serine, glicine, acid aspartic, acid glutamic	10,53	19,04	20,8	25
Grasimi, % grăsimi saturate și grasimi nesaturate	4	1,88	1,7	2
Cenușă, %	2,5	5,08	4,6	12,1
Vitamine, %	4,37	0,92	1,13	3,52

Observație: Probele se pot dizolva în apa demineralizată sau apă cu conductivități variabile, până la o concentrație în solid până la 5÷10%, cu suspensii.

Compușii conțin: C, H, O, N, S, funcțiile dominante în care elementele sunt implicate: alcool, R-CH₂-OH; amină R-CH₂-NH₂; aldehide R-COH; acizi R-COOH; esteri R-COOR₁

S-a dorit identificarea compușilor ca urmare a componentelor elementare (C, O, H, N, S) și a legăturii chimice existente, dacă este posibil masa moleculară, pe componente.

S-a încercat și determinarea componentelor minerali, care se pot pune în evidență din cenușă.

	Vin	Orz	Malt	Radicele de malt	Borhotul de malt
Variatia permitivității	scade	scade	scade	Variatie sinusoidală-minim 10 ² Hz	scade
Variatia tg. unghiului de pierderi	maxim la 5x10 ⁴ Hz	-Scadere-la 6x10 ⁶ Hz -o ușoară creștere	-minim la 10 Hz; -maxim la 3x10 ² Hz -creștere la 7x10 ⁶ Hz	Variatie sinusoidală	-Scadere uniformă -creștere la 7x10 ⁶ Hz

REZULTATE PRELIMINARE OBTINUTE PE PRODUSE CEREALIERE ȘI VIN

- Încercările au fost realizate la o temperatură crescătoare cu câte 10 grade începând de la 20 până la 60°C.

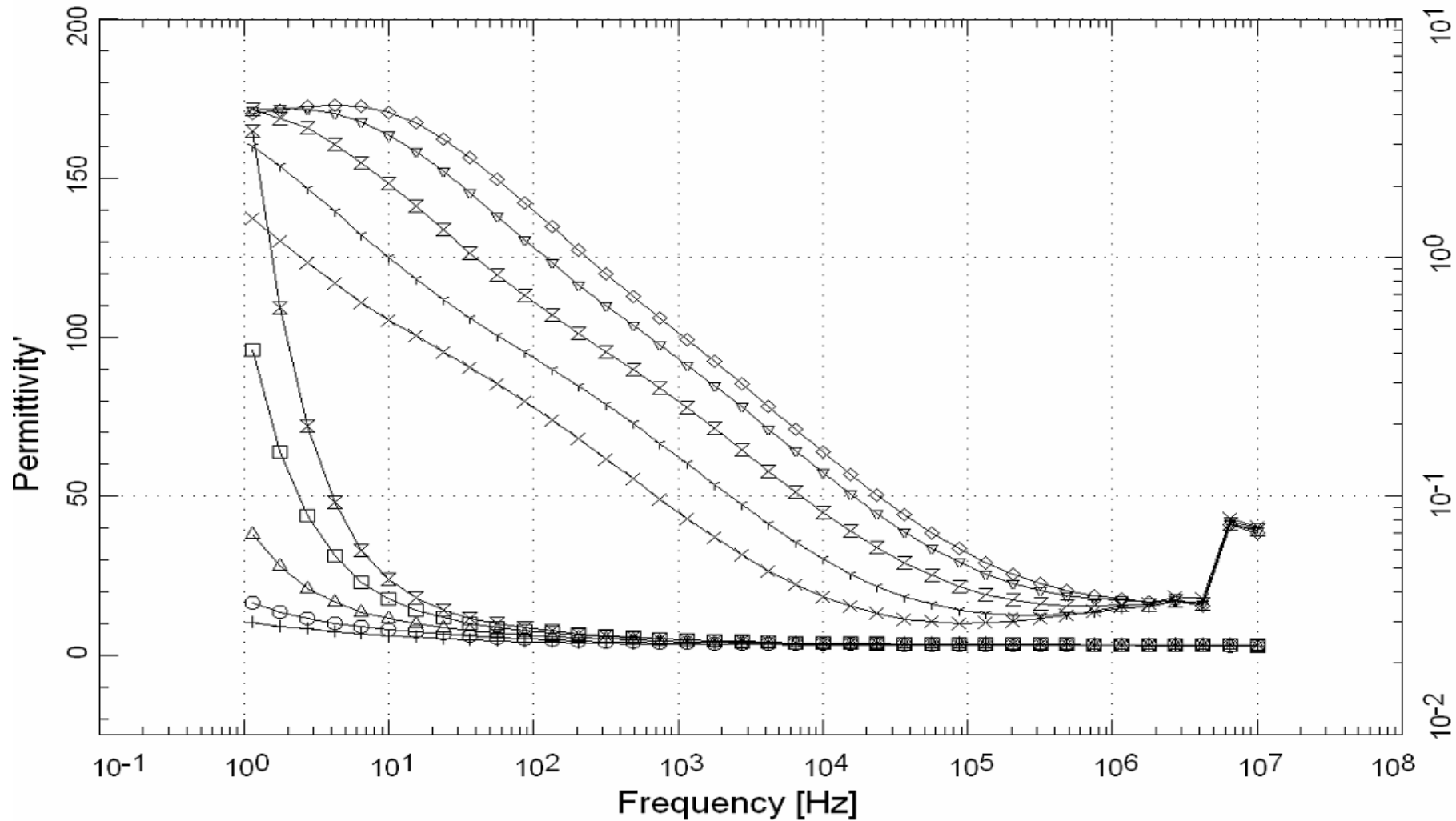
CONCLUZII ÎN URMA MASURATORILOR DIELECTRICE

- Încercările dielectrice sunt realizate prin metoda spectroscopiei dielectrice pe celula dielectrică cu un condensator plăcuță rotund umplut cu materialul de probă la temperaturi cuprinse în intervalul 20 -60°C.
- Probele analizate au fost probe etalon din orz, malt, borhot de malt, radicele de malt și vin.
- Graficele în care sunt prezentate dependențele permitivității și a tangentei unghiului de pierdere în funcție de frecvență și temperatură reprezentate sunt curbe etalon mai bine zis curbe de referință.
- Pe măsură ce frecvența crește alimentele devin din ce în ce mai conductoare. Totodată permitivitatea crește odată cu temperatura.
- În situațiile în care permitivitatea oscilează se poate spune că alimentul conține niște moduli de oscilație în zona de 1kHz.
- Ușoară creștere care se observă în unele cazuri a tangentei unghiului de pierderi implică o structură specifică a moleculelor de material alimentar.
- Încercările dielectrice au fost realizate pentru a putea calibra aparatul și a putea asigura reproductibilitatea. În faza următoare se vor realiza curbe pentru alimente alterate și se vor compara cu acestea.

Test Sample

+ Temp. [°C]=20.276 AC Volt [Vrms]=1.00
 ○ Temp. [°C]=29.827 AC Volt [Vrms]=1.00
 △ Temp. [°C]=39.935 AC Volt [Vrms]=1.00
 □ Temp. [°C]=49.970 AC Volt [Vrms]=1.00
 × Temp. [°C]=59.982 AC Volt [Vrms]=1.00

× Temp. [°C]=20.276 AC Volt [Vrms]=1.00
 γ Temp. [°C]=29.827 AC Volt [Vrms]=1.00
 Z Temp. [°C]=39.935 AC Volt [Vrms]=1.00
 ▽ Temp. [°C]=49.970 AC Volt [Vrms]=1.00
 ◇ Temp. [°C]=59.982 AC Volt [Vrms]=1.00



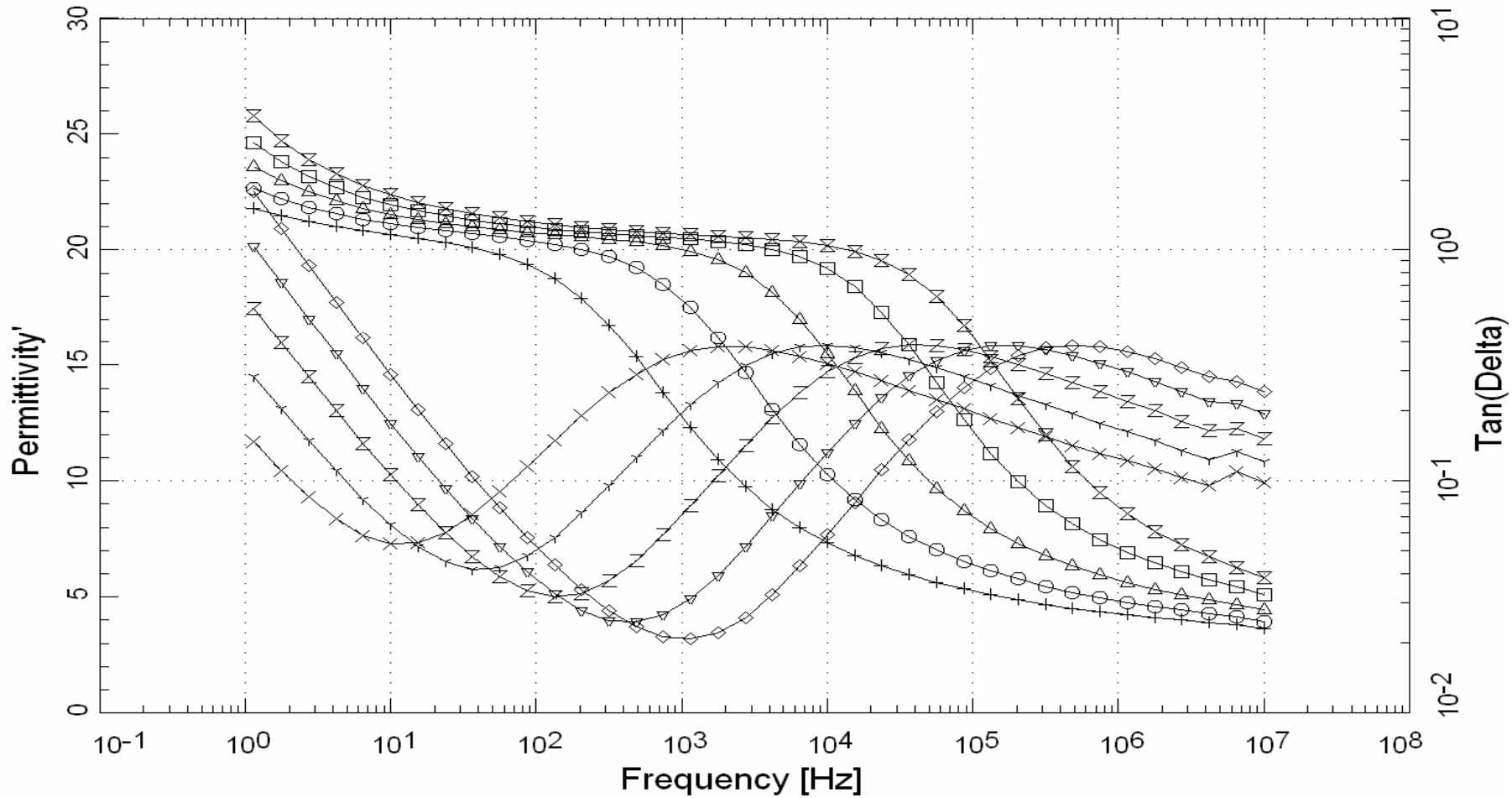
○

○ **Fig. 1** Variația constantei dielectrice și a factorului de pierderi a borhotului de malț la variația temperaturii în domeniul de frecvență 1Hz – 10 MHz

Test Sample

+—+ Temp. [°C]=19.866 AC Volt [Vrms]=1.00
 ○—○ Temp. [°C]=29.684 AC Volt [Vrms]=1.00
 △—△ Temp. [°C]=39.825 AC Volt [Vrms]=1.00
 □—□ Temp. [°C]=49.918 AC Volt [Vrms]=1.00
 ×—× Temp. [°C]=59.923 AC Volt [Vrms]=1.00

×—× Temp. [°C]=19.866 AC Volt [Vrms]=1.00
 γ—γ Temp. [°C]=29.684 AC Volt [Vrms]=1.00
 Z—Z Temp. [°C]=39.825 AC Volt [Vrms]=1.00
 ▽—▽ Temp. [°C]=49.918 AC Volt [Vrms]=1.00
 ◇—◇ Temp. [°C]=59.923 AC Volt [Vrms]=1.00

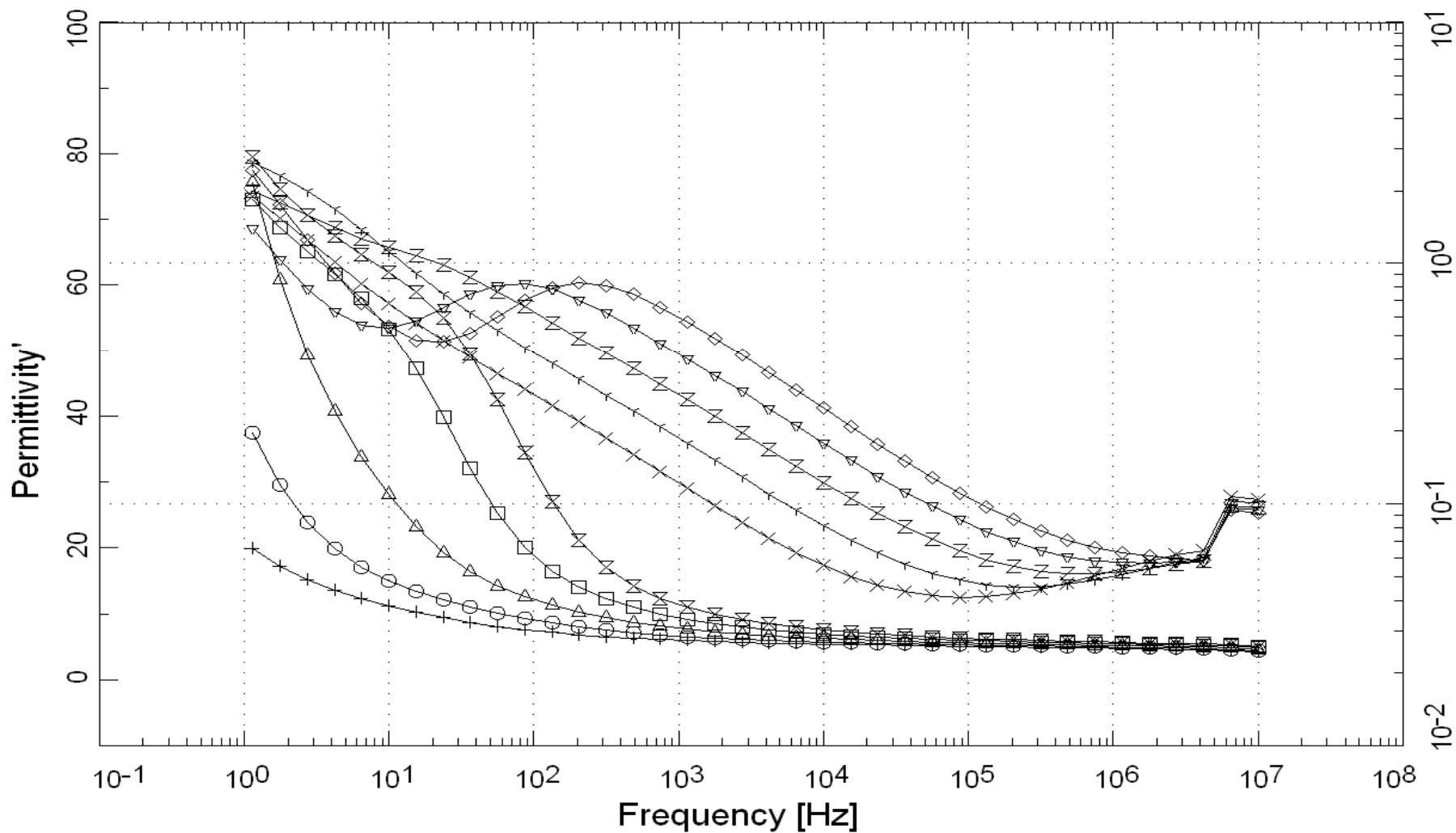


○
 ○ **Fig. 2 Variația constantei dielectrice și a factorului de pierderi a rădăcinilor de malț la variația temperaturii în domeniul de frecvență 1Hz – 10 MHz**

Test Sample

+—+ Temp. [°C]=20.204 AC Volt [Vrms]=1.00
 ○—○ Temp. [°C]=29.764 AC Volt [Vrms]=1.00
 △—△ Temp. [°C]=39.893 AC Volt [Vrms]=1.00
 □—□ Temp. [°C]=49.934 AC Volt [Vrms]=1.00
 ×—× Temp. [°C]=59.956 AC Volt [Vrms]=1.00

X—X Temp. [°C]=20.204 AC Volt [Vrms]=1.00
 γ—γ Temp. [°C]=29.764 AC Volt [Vrms]=1.00
 Z—Z Temp. [°C]=39.893 AC Volt [Vrms]=1.00
 ▽—▽ Temp. [°C]=49.934 AC Volt [Vrms]=1.00
 ◇—◇ Temp. [°C]=59.956 AC Volt [Vrms]=1.00

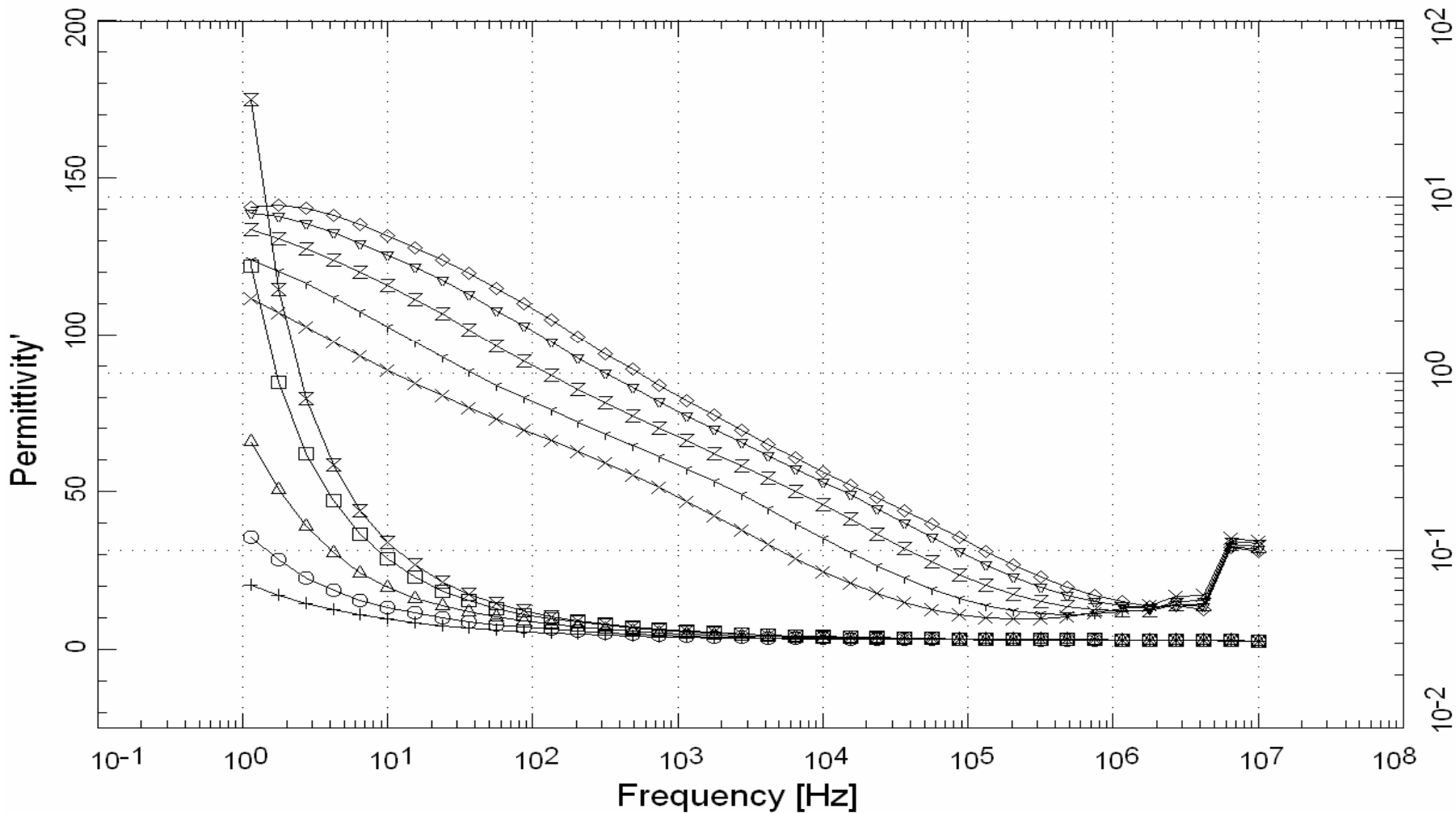


○
 ○ **Fig. 3 Variația constantei dielectrice și a factorului de pierderi a malțului la variația temperaturii în domeniul de frecvență 1Hz–10 MHz**

Test Sample

+—+ Temp. [°C]=20.331 AC Volt [Vrms]=1.00
 ○—○ Temp. [°C]=29.828 AC Volt [Vrms]=1.00
 △—△ Temp. [°C]=39.913 AC Volt [Vrms]=1.00
 □—□ Temp. [°C]=49.939 AC Volt [Vrms]=1.00
 ×—× Temp. [°C]=59.967 AC Volt [Vrms]=1.00

×—× Temp. [°C]=20.331 AC Volt [Vrms]=1.00
 γ—γ Temp. [°C]=29.828 AC Volt [Vrms]=1.00
 Z—Z Temp. [°C]=39.913 AC Volt [Vrms]=1.00
 ▽—▽ Temp. [°C]=49.939 AC Volt [Vrms]=1.00
 ◇—◇ Temp. [°C]=59.967 AC Volt [Vrms]=1.00

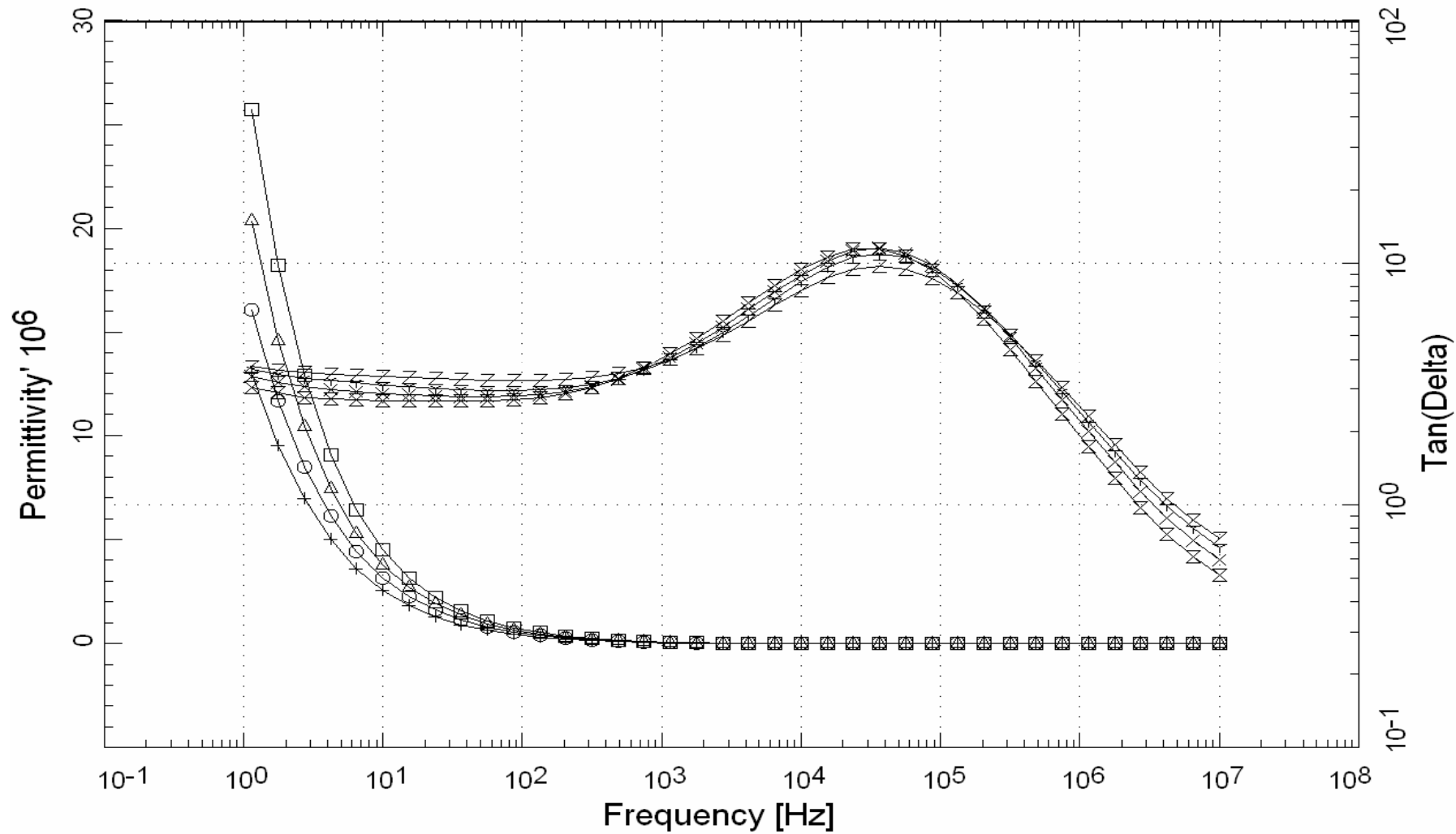


○ Fig. 4 Variația constantei dielectrice și a factorului de pierderi a orzoului la variația temperaturii în domeniul de frecvență 1Hz–10 MHz

Test Sample

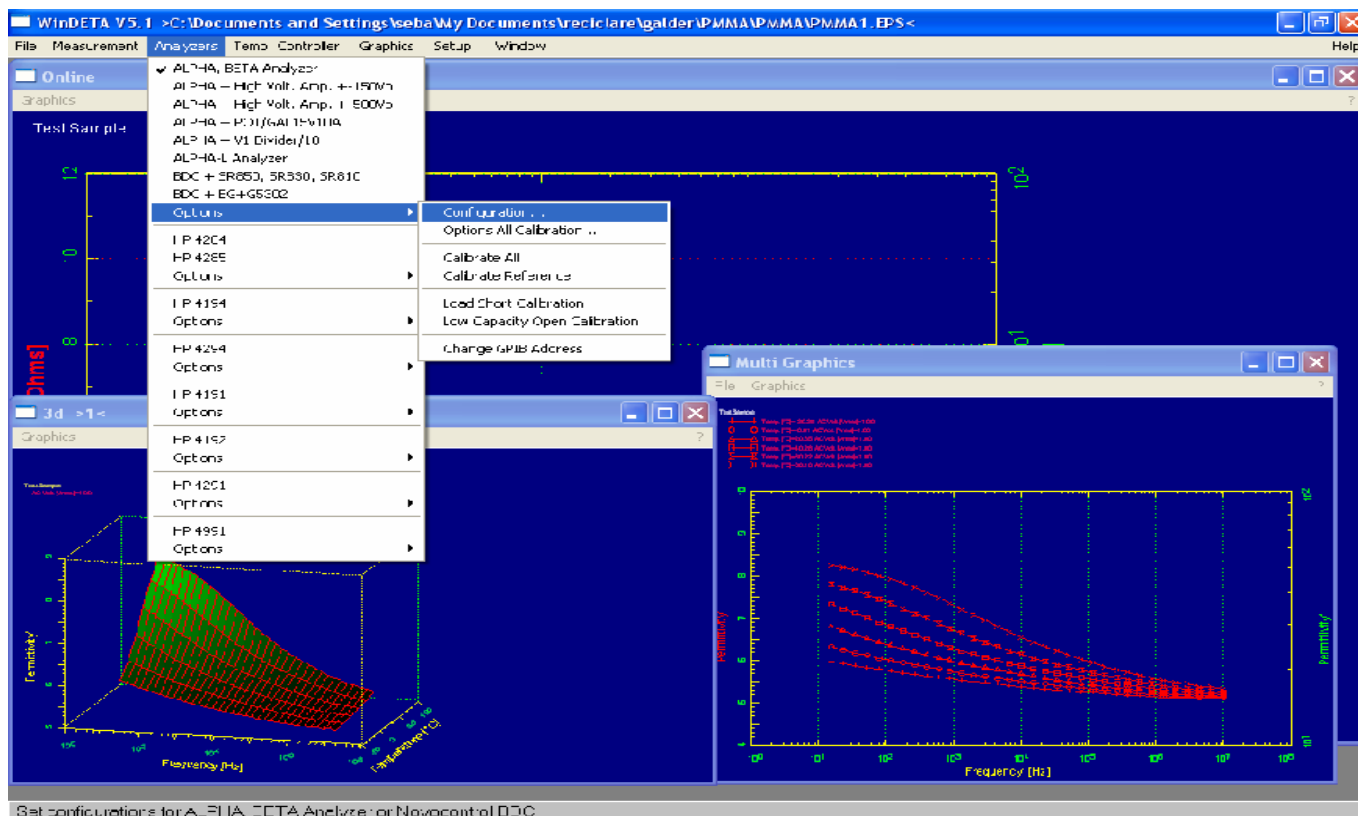
+—+ Temp. [°C]=19.620 AC Volt [Vrms]=1.00
 O—O Temp. [°C]=29.750 AC Volt [Vrms]=1.00
 Δ—Δ Temp. [°C]=39.733 AC Volt [Vrms]=1.00
 □—□ Temp. [°C]=49.837 AC Volt [Vrms]=1.00

⊗—⊗ Temp. [°C]=19.620 AC Volt [Vrms]=1.00
 ×—× Temp. [°C]=29.750 AC Volt [Vrms]=1.00
 γ—γ Temp. [°C]=39.733 AC Volt [Vrms]=1.00
 Z—Z Temp. [°C]=49.837 AC Volt [Vrms]=1.00



○
 ○ **Fig. 5 Variația constantei dielectrice și a factorului de pierderi a vinului la variația temperaturii în domeniul de frecvență 1Hz–10 MHz**

- Fereastra principală are meniul principal, linia de stare și este fereastra sursa pentru toate celelalte ferestre.

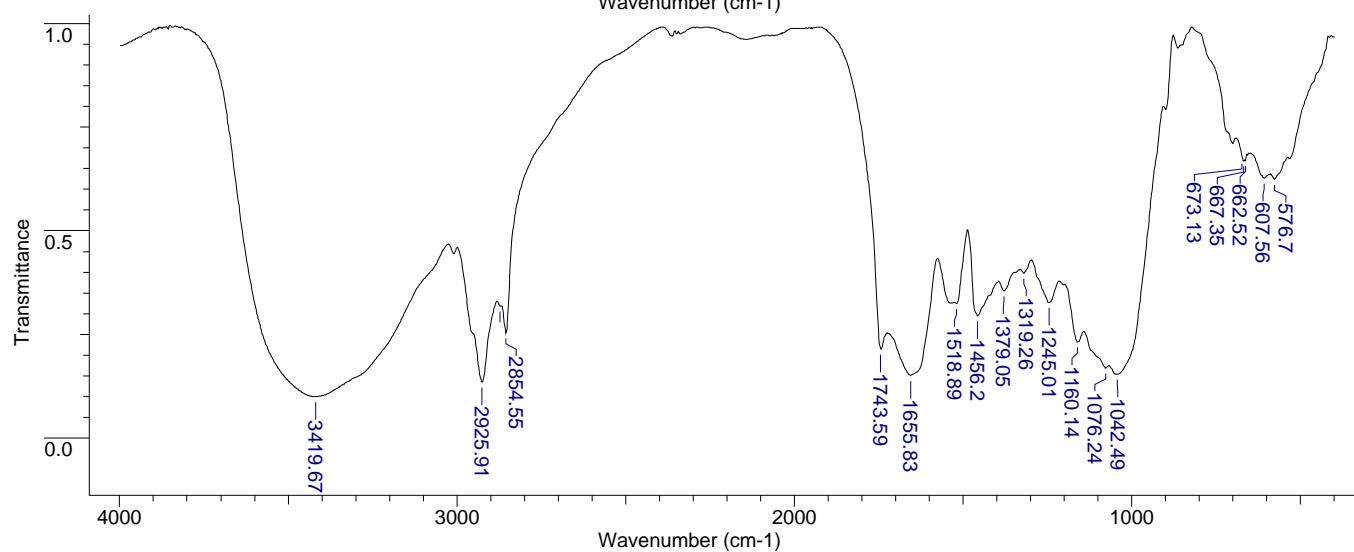
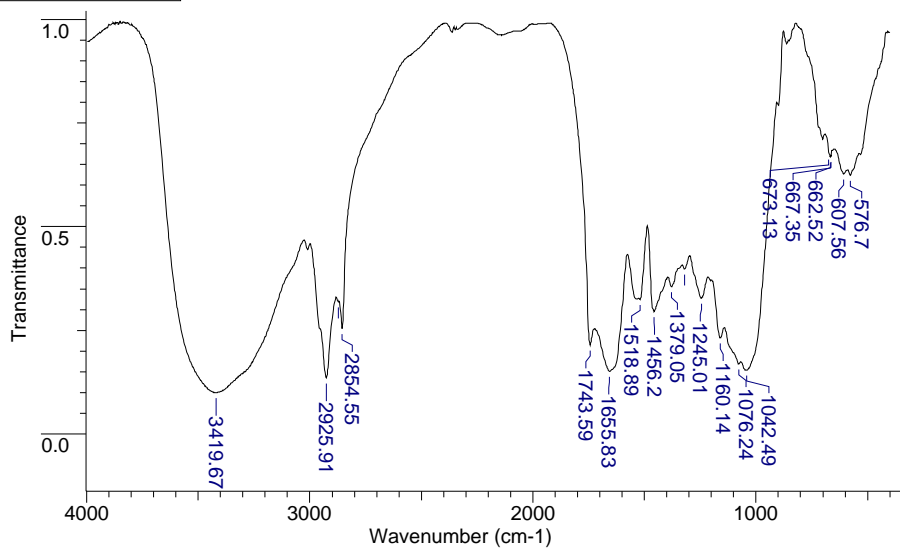


➤ Set configurations for AL74A, BETA Analyzer or Novocontrol DDC

- Corelarea cu caracteristicile chimice se va realiza in etapa urmatoare, mai ales prin corelarea cu grupele functionale sesizate pe baza analizei spectrofotometrice. Rezultatele preliminare arata ca **aspectele curbelor rezultate in IR sunt foarte asemanatoare, dar cele dielectrice prezinta domenii distinctive clare.**

Nr	Orz			Malt			Borhot de malt			Radicele de malt		
	cm ⁻¹	T	Int.	cm ⁻¹	T	Int.	cm ⁻¹	T	Int.	cm ⁻¹	T	Int.
1	436,86	0,874	W	406,00	0,931	VW	576,70	0,624	M	562,23	0,641	M
2	529,44	0,609	M	437,83	0,862	W	607,56	0,627	M	613,34	0,628	M
3	574,77	0,507	M	526,55	0,595	M	662,52	0,669	M	667,35	0,675	M
4	709,78	0,648	M	574,77	0,496	M	667,35	0,667	M	1055,02	0,161	VS
5	765,71	0,695	M	665,42	0,687	M	673,13	0,675	M	1248,86	0,413	S
6	861,19	0,753	W	670,24	0,690	M	1042,49	0,154	VS	1319,26	0,424	S
7	1019,34	0,100	VS	708,81	0,644	M	1076,24	0,169	VS	1376,16	0,370	S
8	1081,06	0,150	VS	764,75	0,679	M	1160,14	0,231	S	1423,42	0,364	S
9	1158,21	0,184	VS	861,19	0,703	M	1245,01	0,327	S	1548,78	0,383	S
10	1245,97	0,475	M	1018,38	0,100	VS	1319,26	0,398	S	1647,15	0,187	VS
11	1372,30	0,402	S	1080,10	0,144	VS	1379,05	0,355	S	2123,55	0,924	VW
12	1421,49	0,405	S	1158,21	0,180	VS	1456,20	0,295	S	2923,98	0,344	S
13	1460,06	0,388	S	1244,04	0,466	M	1518,89	0,325	S	3418,71	0,100	VS
14	1516,96	0,587	M	1370,38	0,380	S	1655,83	0,151	VS			
15	1654,87	0,347	S	1422,45	0,383	S	1743,59	0,214	S			
16	2926,87	0,321	S	1461,03	0,373	S	2854,55	0,254	S			
17	3401,35	0,174	VS	1656,79	0,372	S	2871,91	0,318	S			
18				2928,80	0,336	S	2925,91	0,135	VS			
19				3391,70	0,191	S	3419,67	0,100	VS			
20				3799,63	0,921	VW						
21				3805,42	0,929	VW						

Comment	2008_n.533_3		
File Name	C:\DOCUMENTS AND SETTINGS\GABI CONSTANTINESCU\DESKTOP\SPECTRE RC\2008_N.533_3.SPC		
Date Stamp	26/02/2008 13:49:00	Date	27 Feb 2008 09:09:50
Instrument	VERTEX 7	Spectral Region	IR
Y Axis	Transmittance	Spectrum Range	399.2507 - 3998.2937
Data Spacing	0.9644	Points Count	3733
X Axis	Wavenumber (cm-1)		



No	cm-1	T	Intensity	No	cm-1	T	Intensity
1	576.70	0.624	M	11	1379.05	0.355	S
2	607.56	0.627	M	12	1456.20	0.295	S
3	662.52	0.669	M	13	1518.89	0.325	S
4	667.35	0.667	M	14	1655.83	0.151	VS
5	673.13	0.675	M	15	1743.59	0.214	S
6	1042.49	0.154	VS	16	2854.55	0.254	S
7	1076.24	0.169	VS	17	2871.91	0.318	S
8	1160.14	0.231	S	18	2925.91	0.135	VS
9	1245.01	0.327	S	19	3419.67	0.100	VS
10	1319.26	0.398	S				

Orz :

N - H amina 3401,35 - 17,4%
C - H compusi saturati 2926,87 - 32,1%
C = O amide 1654,87 - 34,7%
C - O alcoolii 1516,96; 1372,30; 1421,49; 1460,06; 1372,30-58,7%, 38,8%, 40,5%,
40,2%, 40,2%
C- N amide 1245,97 - 47,5%
C - C compusi alifatici 1158,21; 1081,06; 1019,34 - 18,4%, 15%, 10%

Malt :

N - H amina 3391,70 - 19,1%
C - H compusi saturati 2928,80 - 33,6%
C = O amide 1656,79 - 37,2%
C - O alcoolii 1461,03; 1422,45; 1370,38 - 37,3%, 38,3%, 38,0%
C - N amide 1244,04 - 46,6%
C - C compusi alifatici 1018,38; 1080,10; 1158,21 - 18%, 14,4%, 10%

Borhot din Malt :

N - H amina 3419,67 - 10%
C - H compusi saturati 2925,91; 2871,91; - 13,5%, 31,8%,
C = O amide 1743,59; 1655,83; 1518,89- 21,4%, 15,1%, 32,5%
C - O alcoolii 1319,26; 1379,05; 1456,20 -39,8%; 35,5%; 29,5%
C - N amide 1245,01- 32,7%
C - C compusi alifatici 1042,49; 1076,24; 1160,14-15,4%, 16,9%, 23,1%

Radicele de malt

N - H amina 3418,71- 10%
C - H compusi saturati 2923,98; 2123,55- 34,4%, 92,4%
C = O amide 1647,15; 1548,78 - 18,7%, 38,3
C - O alcoolii 1423,42; 1376,16; 1319,26 - 36,4%, 37%, 42,4%
C - N amide 1248,86 - 41,3%
C - C compusi alifatici 1055,02 - 16,1%

○ CONCLUZII GENERALE

Se poate afirma că pe parcursul celei de-a doua etape a prezentului proiect au fost îndeplinite obiectivele propuse conform activităților de cercetare, cu următoarele concluzii:

1. Rezultatele preliminare ale cercetării teoretice a spectroscopiei dielectrice constituind o alternativă viabilă la analizele chimice clasice, lente și costisitoare, utilizate în prezent.
2. S-a realizat adaptarea cu succes a metodei și instrumentului de măsură (celule de măsură, hardware și software) pentru aplicația propusă, respectiv pentru diverse structuri chimico-reologice ale produselor alimentare care trebuie caracterizate.
3. Analizele comparative chimice și dielectrice la produse alimentare diverse – conform anexei – sunt dovezi clare în sprijinul acuratetii și selectivității metodei dielectrice de analiză.

○ BIBLIOGRAFIE

1. **BroadBand Dielectric Spectroscopy, Friedrich Kremer, Andreas Schonhals**
2. **WinDETA Novocontrol, documentație de service 2007**
3. **WinFIT Novocontrol, documentație de service 2007**
4. **NOVOCOOL Novocontrol, documentație de service 2008**
5. **NOVOTERM Novocontrol, documentație de service 2007**
6. **Analiza Chimică și Instrumentală, Sorana Bolboacă**
7. **Arădoaei S., Ciobanu R., Trandabăț A., Constantinescu G., *Tehnological Analysis via Dielectric Spectroscopy* Proceedings of The 8th International Conference on Solid Dielectrics, Toulouse, France, July 5-9, 2004, Book 1, pag. 462-465.**
8. **Arădoaei S., Hanganu S., Ciobanu R., *Introduction to Finit Element Analysis for dielectric Properties Modeling* Proceedings of The 3rd International Conference**

- on Electrical and Power Engineering, Iași, România, October 7-8, Book 2, pag. 463-468.
9. Arădoaei S., Prisecaru I., Ciobanu R., *Technological Influence of Mass Additives upon Bio-Materials - Analysis via Dielectric Spectroscopy* Proceedings of The 3rd International Conference on Electrical and Power Engineering, Iași, România, October 7-8, Book 2, pag. 469-474.
 10. M.OLARIU, S. ARĂDOAEI, I. PRISECARU, R. CIOBANU Space Charge Study via Thermal Step Method and Applications in New Materials Quality Proceedings of the 4th International Conference on the Management of Technological Changes Chania, Greece, August 19-20, 2005, Pag. 290-296, Book 1, ISBN: 960-8475-04-x
 11. R. CIOBANU, I. PRISECARU, M. TEMNEANU, S. ARĂDOAEI Modeling and Optimization of Composites Structure and Technology by use of Space Charge Analysis Proceedings of the 5th International Conference on Electromechanical and Power Systems Sîlmen, October 6-8, Chișinău, Rep. Moldova, 2005, Pag. 210-213 Book 1, ISBN: 973-716-208-0
 12. Yidan Bao, Zeyan Zhu, Yanping Wu, Yong He, "Study on Rapid Measurement of Soybeans Moisture Content Based on Dielectric Properties", IMTC 2005 - Instrumentation and Measurement Technology Conference Ottawa, Canada, 17-19 May 2005, pp. 232-235.
 13. Xu Fang, Ji Shiming, Zhang Libin, Zheng Xinrong & Zhang Xian, "Nondestructive inspection of dielectric property of fruit and its application in classifying fruit quality." Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery. Vol. 33, No. 2, pp. 53-60. 2002
 14. Oya Sipahioglu, Sheryl A. Barringer, Irwin Taub, and Angela Yang, 2003, "Characterization and Modelling of Dielectric Properties of Turkey Meat" Journal of Food Science, 68(2): 521-527.
 15. Oya Sipahioglu, Sheryl A. Barringer, Irwin Taub and Anundra Prakash, 2003, "Modeling the Dielectric Properties of Ham as a Function of Temperature and Composition" Journal of Food Science, 68(30): 904-909.
 16. Oya Sipahioglu and Sheryl A. Barringer, 2004, "Dielectric Properties of Vegetables and Fruits as a Function of Temperature and Composition" published in Journal of Food Science, 69(1): 234-239.
 17. Oya Sipahioglu, Valente B. Alvarez and Claudia Solano-Lopez, 1999, "Structure, Physico-chemical and Sensory Properties of Feta Cheese Made with Tapioca Starch and Lecithin as Fat Mimetics" published in International Dairy Journal, Volume: 9, Issue: 11.