

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность: 011800.62 Радиофизика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(Бакалаврская работа)

Исследование концентрационной зависимости водно-спиртовых смесей методом диэлектрической спектроскопии

Работа завершена:

"___" _____ 2015 г.

(Клюкин Д.А.)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

к.ф.-м. н., доцент

«___» _____ 2015 г. _____ (И.В. Лунев)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м. н., профессор

«___» _____ 2015 г. _____ (М.Н. Овчинников)

Казань 2015

Оглавление

Введение.....	4
----------------------	----------

Глава 1. Основные положения теории диэлектриков

1.1. Диэлектрическая проницаемость.....	6
1.2. Распространение электромагнитных волн.....	10
1.3. Диэлектрические механизмы и поляризационные эффекты в диэлектриках.....	12
1.4. Ориентационная (дипольная) поляризация.....	13
1.5. Электронная и атомная поляризация.....	14
1.6. Время релаксации.....	15
1.7. Соотношение Дебая.....	16
1.8. Диаграмма Коул-Коула.....	17
1.9. Ионная проводимость.....	18
1.10. Граничная или объемная поляризация.....	19

Глава 2. Методы измерений диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне

2.1. Метод с использованием коаксиального пробника.....	21
2.2. Метод с использованием линии передачи.....	22
2.3. Метод измерения диэлектрической проницаемости в свободном пространстве.....	24
2.4. Метод с использованием объемного резонатора.....	25
2.5. Метод параллельных пластин.....	25

2.6. Сравнение методов.....	26
-----------------------------	----

Глава 3. Исследование концентрационной зависимости водно-спиртовых смесей методом диэлектрической спектроскопии

3.1. Описание установки.....	28
3.2. Калибровка.....	29
3.3. Строение водно-спиртовых растворов.....	30
3.4. Методика приготовления растворов.....	34
3.5. Результаты эксперимента.....	35
3.6. Обсуждение результатов.....	39
Заключение.....	40
Список литературы.....	41

Введение

Структура воды и водных растворов является одной из важнейших проблем физики, химии, биологии, медицины, метеорологии, науках о Земле и различных прикладных областях естественных наук. Несмотря на огромное количество работ, посвященных воде и водным системам до сих пор нет единого взгляда на интерпретацию экспериментальных данных даже для чистой воды. Это связано с тем, что наряду с межмолекулярными взаимодействиями, которые свойственны простым жидкостям, в воде и водных системах присутствуют водородные связи, приводящие к коллективным тепловым движениям и ассоциированным структурам. Последнее время растет интерес к водным растворам жидкостей с водородными связями. Иногда такие растворы называют смесями, поскольку в них не происходит диссоциация молекул. Такие растворы относятся к классу ассоциированных жидкостей и нередко рассматриваются как простейшие модели, в которых проявляются коллективные явления, подобные тем, которые можно наблюдать в более сложных системах, включая биологические [1].

Применение к водно-спиртовым растворам упрощенных статистических моделей оказалось невозможным, поэтому для описания строения и свойств пользуются лишь качественными характеристиками [2], [16].

Целью данной работы является исследование концентрационной зависимости времени диэлектрической релаксации водных растворов этилового спирта при комнатной температуре 22°C.

Для достижения цели требуется решить следующие задачи:

- Проанализировать литературу по строению водно-спиртовых смесей
- Освоить работу с измерительным комплексом PNA – X Network Analyzer N5274A.
- Провести измерение диэлектрических спектров водно-спиртовых смесей в диапазоне молярных концентраций от 100 до 0 молярных процентов содержания этанола в воде.

Глава 1

Основные положения теории диэлектриков

1.1. Диэлектрическая проницаемость

Материал классифицируется как “диэлектрик”, если он способен запасать энергию при приложении внешнего электрического поля. Если источник постоянного напряжения включен параллельно обкладкам плоского конденсатора, больше заряда накапливается, когда между обкладками помещен диэлектрик, чем в случае отсутствия материала (вакуума) между обкладками. Диэлектрический материал увеличивает емкость конденсатора, нейтрализуя заряды на его электродах, которые в обычном случае вносили бы вклад во внешнее поле. Емкость при наличии диэлектрического материала зависит от диэлектрической проницаемости. Если источник постоянного напряжения V включен параллельно обкладкам плоского конденсатора, больше заряда накапливается, когда между обкладками присутствует диэлектрический материал, по сравнению со случаем отсутствия диэлектрика (вакуум) между обкладками [3].

$$C_0 = \frac{A}{t} \quad (1.1)$$

$$C = C_0 K' \quad (1.2)$$

$$\kappa' = \epsilon'_r = \frac{C}{C_0} \quad (1.3)$$

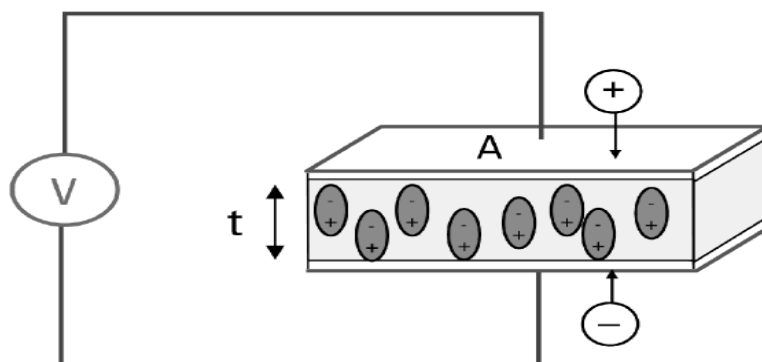
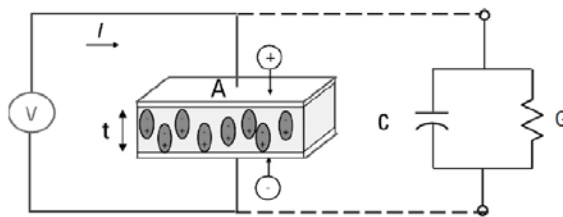


Рис. 1. Плоский конденсатор, случай постоянного тока

Здесь C и C_0 – емкость в присутствии диэлектрика и без него, $\kappa' = \varepsilon_r'$ – действительная диэлектрическая постоянная или диэлектрическая проницаемость, а A и t – площадь обкладок конденсатора и расстояние между ними (рисунок 1). Диэлектрический материал увеличивает емкость конденсатора, нейтрализуя заряды на его электродах, которые обычно могли бы вносить вклад во внешнее поле. Емкость диэлектрического материала связана с диэлектрической проницаемостью в соответствии с приведенными выше уравнениями. Если источник синусоидального напряжения включен параллельно тому же конденсатору (рисунок 2), результирующий ток будет состоять из суммы зарядного тока I_c и тока потерь I_l , зависящего от диэлектрической проницаемости. Потери в веществе могут быть представлены в виде активной проводимости (G), включенной параллельно конденсатору (C).

$$I = I_c + I_l = V(j\omega C_0 \kappa' + G) \quad (1.4)$$



Если $G = \omega C_0 \kappa''$, то

$$I = V(j\omega C_0)(\kappa' - j\kappa'') = V(j\omega C_0)\kappa \quad (1.5)$$

$$\omega = C_0 \kappa' + 2\pi f \quad (1.6)$$

Рисунок 2. Плоский конденсатор, случай переменного тока

Комплексная диэлектрическая проницаемость κ состоит из действительной части κ' , которая представляет запас энергии, и мнимой части κ'' , которая представляет потери. Для комплексной диэлектрической проницаемости используются следующие взаимозаменяемые обозначения:

$$\kappa = \kappa^* \varepsilon_r \varepsilon_r^* \quad (1.7)$$

С точки зрения электромагнитной теории, определение электрической индукции (электрического смещения) D_f следующее:

$$D_f = \varepsilon E \quad (1.8)$$

где $\varepsilon = \varepsilon^* \varepsilon_0 \varepsilon_r$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость (или диэлектрическая проницаемость), ε_r – относительная диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_0 \approx \frac{1}{36} * 10^{-9} \text{Ф/м}$ – диэлектрическая проницаемость вакуума, E – электрическое поле.

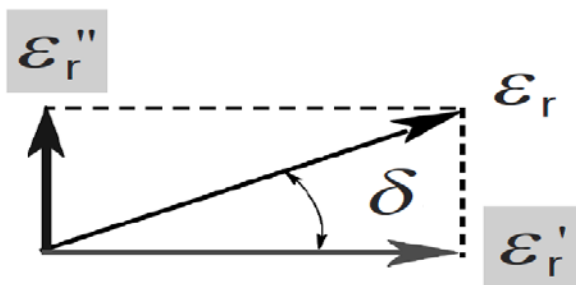
Диэлектрическая проницаемость описывает взаимодействие вещества с электрическим полем E и является комплексной величиной.

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r - j\varepsilon_r'' \quad (1.9)$$

Диэлектрическая постоянная (κ) эквивалентна относительной диэлектрической проницаемости (ε_r) или абсолютной диэлектрической проницаемости (ε), отнесенной к диэлектрической проницаемости вакуума (ε_0). Действительная часть диэлектрической проницаемости (ε_r') является мерой того, сколько энергии внешнего электрического поля запасено в материале. Мнимая часть диэлектрической проницаемости (ε_r'') называется коэффициентом потерь и является мерой потерь энергии или того, как сильно

материал поглощает энергию внешнего электрического поля. Мнимая часть диэлектрической проницаемости (ϵ_r'') всегда больше нуля и обычно много меньше (ϵ_r'). На коэффициент потерь влияют и диэлектрические потери и проводимость.

Если представить комплексную диэлектрическую проницаемость в виде простой векторной диаграммы (Рисунок 3), то действительная и мнимая составляющие будут отличаться по фазе на 90° . Векторная сумма образует угол δ с действительной осью (ϵ_r'). Мера относительных потерь в материале – отношение потерь энергии к запасенной энергии.



$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = D \frac{1}{Q} = \frac{\text{Потери энергии за цикл}}{\text{Запасенная энергия за цикл}} \quad (1.10)$$

Рисунок 3. Векторная диаграмма для определения тангенса угла потерь

Тангенс угла диэлектрических потерь (или $\operatorname{tg} \delta$) определяется как отношение мнимой части диэлектрической проницаемости к ее действительной части. D обозначает коэффициент диссипации, а Q – добротность. Тангенс угла потерь $\operatorname{tg} \delta$ называется тангенс дельта, тангенс потерь или коэффициент диссипации. Иногда термин “добротность или Q -фактор” используется по отношению к СВЧ-материалу и является обратной величиной тангенса угла потерь. Для материалов с очень низкими потерями, поскольку $\operatorname{tg} \delta \approx \delta$, значение тангенса угла потерь может быть выражено в единицах измерения угла – миллирадианах или микрорадианах [5].

1.2. Распространение электромагнитных волн

Для сигналов, изменяющихся во времени (например, синусоида), электрическое и магнитное поля существуют одновременно. Такая электромагнитная волна может распространяться в свободном пространстве (со скоростью света, $c = 3 \times 10^8$ м/с) или в материале с более низкой скоростью. Существуют электромагнитные волны с различными длинами волн. Длина волны сигнала обратно пропорциональна его частоте f ($\lambda = c/f$), так что при увеличении частоты, длина волны уменьшается. Например, в свободном пространстве сигнал с частотой 10 МГц имеет длину волны 30 м, в то время как длина волны сигнала с частотой 10 ГГц всего лишь 3 см. Многие аспекты распространения волн зависят от диэлектрической и магнитной проницаемости материала. Взглянем на диэлектрические свойства с “оптической” точки зрения. Рассмотрим в пространстве плоский слой материала (испытываемого материала), на поверхность которого падает волна типа ТЕМ (рисунок 4). Будет присутствовать падающая, отраженная и прошедшая волны. Волновое сопротивление материала Z отлично (меньше) от волнового сопротивления свободного пространства η (или Z_0), что приведет к рассогласованию и появлению отраженной волны. Часть энергии проникнет в образец. Скорость распространения волны в слое v меньше скорости света c . Длина волны λ_d короче длины волны λ_0 в свободном пространстве, в соответствии с приведенными ниже уравнениями. Поскольку в материале всегда имеются какие-либо потери, будет присутствовать некоторое ослабление или вносимое затухание. Рассогласование на второй границе для простоты не рассматривается.

$$Z = \frac{\eta}{\sqrt{\epsilon_r'}} \quad \eta = Z_0 = \sqrt{\frac{\mu_0}{\epsilon_0}} = 120\pi$$

$$\lambda_d = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r'}}$$

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon_r'}}$$

ТЕМ



Рисунок 4. Отраженный и прошедший сигналы

На рисунке 5 изображено соотношение между диэлектрической проницаемостью испытуемого материала и коэффициентом отражения $|\Gamma|$ в случае бесконечно длинного образца (отражение от задней границы образца не рассматривается). При малых значениях диэлектрической проницаемости (приблизительно меньше 20), имеются существенные изменения коэффициента отражения при небольшом изменении диэлектрической проницаемости. В этом диапазоне измерение диэлектрической проницаемости с помощью коэффициента отражения будет обладать большей чувствительностью и, следовательно, будет более точным. Наоборот, для больших значений диэлектрической проницаемости (например, в пределах от 70 до 90) имеют место небольшие изменения коэффициента отражения и при измерениях будет присутствовать большая неопределенность.

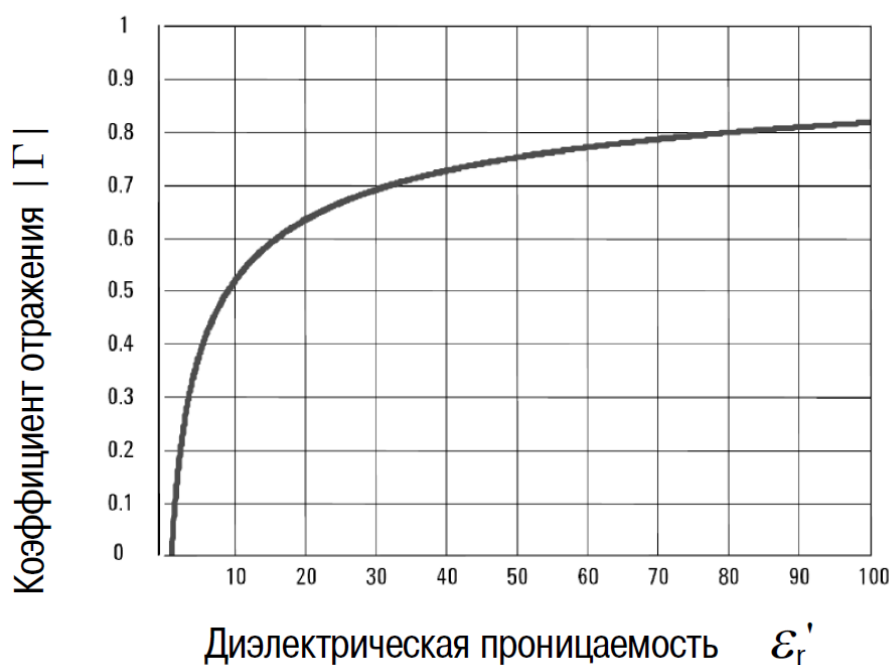


Рисунок 5. Зависимость коэффициента отражения от диэлектрической проницаемости

1.3. Диэлектрические механизмы и поляризационные эффекты в диэлектриках

Материал может иметь несколько диэлектрических механизмов или поляризационных эффектов, которые вносят вклад в его полную диэлектрическую проницаемость (рисунок 6). Диэлектрический материал имеет определенное расположение носителей электрического заряда, которое может быть смещено под действием электрического поля. Заряды становятся поляризованными, чтобы компенсировать электрическое поле, так что положительные и отрицательные заряды перемещаются в противоположных направлениях. На микроскопическом уровне несколько диэлектрических механизмов могут вносить вклад в поведение диэлектрика [14]. Ориентация диполей и ионная проводимость сильно взаимодействуют на сверхвысоких частотах. Молекулы воды, например, являются постоянными диполями, которые вращаются вслед за переменным электрическим полем. Эти механизмы приводят к ощутимым потерям, что объясняет, почему еда нагревается в микроволновой печи. Атомные и электронные механизмы относительно слабые и обычно постоянны в СВЧ диапазоне. Каждый механизм в диэлектрике имеет характеристическую “частоту отсечки”. При увеличении частоты, медленные механизмы по очереди исчезают, при этом более быстрые остаются, внося вклад в ε' . Фактор потерь (ε'') будет, соответственно, достигать максимума на каждой критической частоте. Амплитуда и “частота отсечки” каждого механизма являются уникальными для различных материалов. Вода имеет сильный дипольный эффект на низких частотах, но ее диэлектрическая постоянная сильно падает при частотах около 22 ГГц. Тефлон, с другой стороны, не имеет дипольных механизмов, и его диэлектрическая проницаемость удивительно постоянна в миллиметровом диапазоне длин волн.

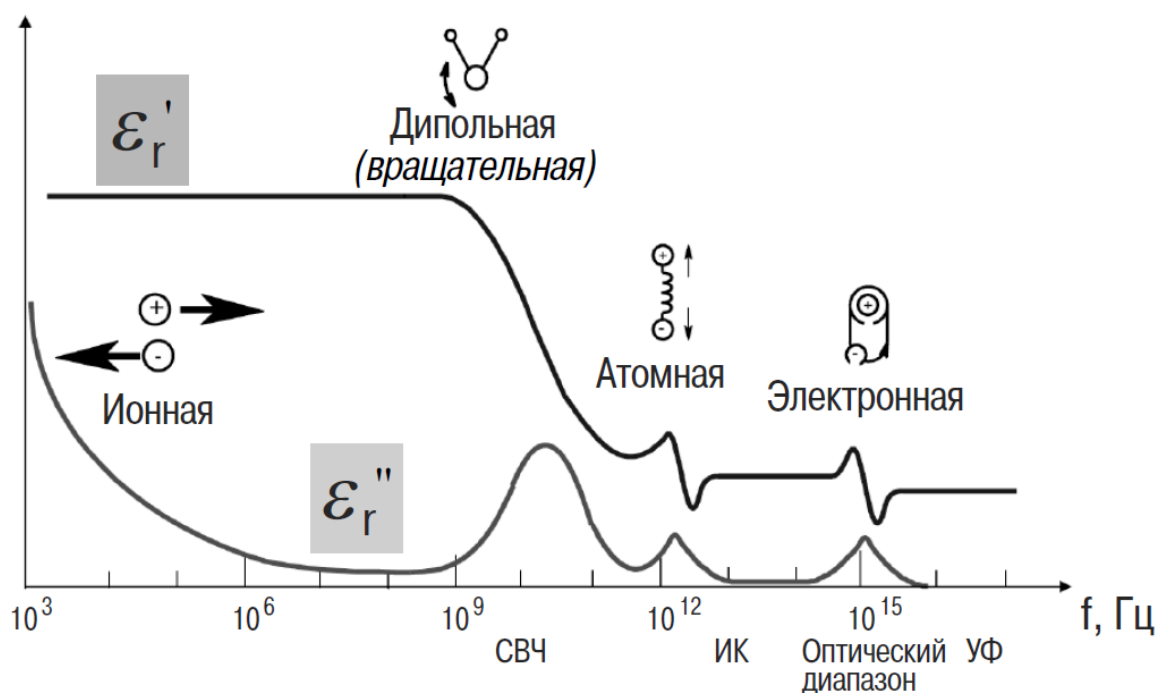


Рисунок 6. Механизмы поляризации в диэлектриках в зависимости от частоты

Резонансные эффекты обычно связаны с электронной или атомной поляризацией. Релаксационный эффект, как правило, связан с ориентационной поляризацией.

1.4. Ориентационная (дипольная) поляризация

Молекула формируется, когда атомы объединяются для совместного использования одного или нескольких своих электронов. Такое перераспределение электронов может приводить к неравномерному распределению заряда, создавая постоянный дипольный момент. Такие моменты в отсутствии электрического поля ориентированы случайным образом, поэтому поляризации не возникает. Электрическое поле E будет вызывать вращающий момент T_y электрического диполя, и диполь будет вращаться, чтобы выстроиться по электрическому полю, приводя к ориентационной поляризации (рисунок 7). Если поле меняет направление, вращающий момент также изменяется.

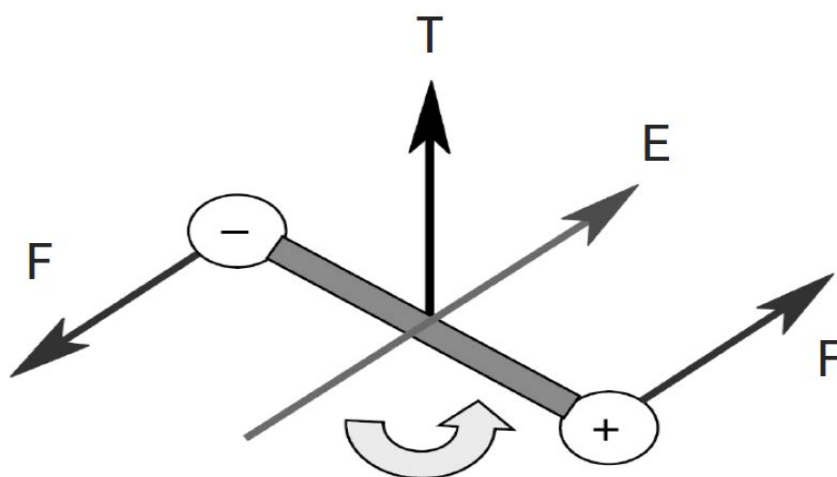


Рисунок 7. Дипольное вращение в электрическом поле

Трение, сопровождающее ориентирование диполя, будет вносить вклад в диэлектрические потери. Дипольное вращение вызывает изменение ε'_r и ε''_r при частоте релаксации, что обычно происходит в СВЧ диапазоне. Как уже упоминалось, вода является примером вещества, которое проявляет сильную ориентационную поляризацию.

1.5. Электронная и атомная поляризация

Электронная поляризация появляется в нейтральных атомах, когда электрическое поле смещает ядра по отношению к окружающим его электронам. Атомная поляризация появляется, когда соседние положительные и отрицательные ионы “растягиваются” под действием приложенного электрического поля. Для многих твердых сухих веществ, эти механизмы поляризации доминируют на сверхвысоких частотах, хотя фактически резонанс наступает на гораздо более высокой частоте. В инфракрасном и оптическом диапазонах необходимо принимать в расчет инерцию орбитальных электронов. Можно смоделировать атомы в виде осцилляторов с затуханием, подобно механической пружине и системе масс (Рисунок 6). Амплитуда колебаний будет малой для любых частот, отличных от резонансной. Существенно ниже резонанса электронные и атомные механизмы вносят только малую постоянную величину в ε'_r и практически не

вносят потерь. Резонансная частота определяется по резонансному отклику в ε_r' и пиковому значению поглощения в ε_r'' . Выше резонанса вклад от этих механизмов пропадает [13].

1.6. Время релаксации

Время релаксации τ – мера подвижности молекул (диполей), присутствующих в материале. Это время, необходимое для возвращения выведенной из равновесия системы, ориентированной в электрическом поле, к величине $\frac{1}{e}$ от ее произвольного равновесного значения (или для того, чтобы диполи сориентировались в электрическом поле). Жидкие и твердые вещества имеют молекулы, находящиеся в конденсированном состоянии с ограниченной свободой движения при приложении электрического поля. Постоянные столкновения приводят к внутреннему трению, так что молекулы медленно поворачиваются и экспоненциально приближаются к окончательному состоянию ориентационной поляризации с постоянной времени релаксации τ . При выключении поля, последовательность обратная, случайное распределение восстанавливается с той же временной постоянной.

Частота релаксации f_c обратно пропорциональна времени релаксации:

$$\tau = \frac{1}{\omega_c} \frac{1}{2\pi f_c} \quad (1.11)$$

При частотах ниже частоты релаксации переменное электрическое поле достаточно медленное, и диполи могут не отставать от изменений поля. Поскольку возможно полное развитие поляризации, потери (ε_r'') прямо пропорциональны частоте (рисунок 8). По мере возрастания частоты, ε_r' продолжает возрастать, но запас (ε_r') начинает убывать из-за запаздывания по фазе между ориентациями диполя и электрического поля. Выше частоты релаксации ε_r'' и ε_r' уменьшаются, поскольку электрическое поле меняется

слишком быстро, чтобы повлиять на дипольное вращение, и ориентационная поляризация исчезает.

1.7. Соотношение Дебая

Материалы, у которых присутствует единственная постоянная времени релаксации, могут быть смоделированы соотношением Дебая, которое выглядит как зависимость диэлектрической проницаемости от частоты (рисунок 8). ϵ_r' постоянна выше и ниже релаксации с переходным участком в окрестности частоты релаксации (22 ГГц). Кроме того, ϵ_r'' мала при частотах выше и ниже релаксации и достигает максимума в переходной области при частоте релаксации [10].

$$\epsilon_r' \epsilon_r'' \quad (1.12)$$

Уравнение Дебая:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (1.13)$$

Для $\omega = 0$, $\epsilon(0) = \epsilon_s$

Для $\omega = \infty$, $\epsilon(\infty) = \epsilon_\infty$

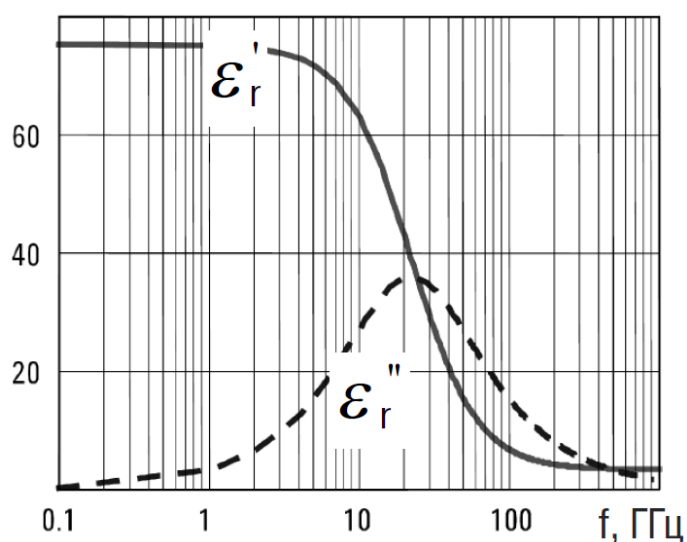


Рисунок 8. Дебаевская релаксация воды при температуре 30 °С

При расчетах приведенных выше кривых статическое значение диэлектрической постоянной $\varepsilon_s = 76,47$, оптическое значение (бесконечная частота) $\varepsilon_\infty = 4,9$ и время релаксации $\tau = 7,2$ пс.

1.8. Диаграмма Коул-Коула

Комплексная диэлектрическая проницаемость может быть изображена на диаграмме Коул-Коула, если вдоль вертикальной оси отложить значение мнимой части (ε_r''), а вдоль горизонтальной – действительной части (ε_r') диэлектрической проницаемости, при этом в качестве независимого параметра используется частота (рисунок 9). Диаграмма Коул-Коула до некоторой степени похожа на диаграмму Смита. Материал, который имеет одну частоту релаксации, как представлено соотношением Дебая, будет представляться полуокружностью с центром, лежащим на горизонтальной оси $\varepsilon_r'' = 0$, а максимальное значение фактора потерь будет достигаться при $\frac{1}{\tau}$. Материал с несколькими частотами релаксации будет представляться полуокружностью (симметричное распределение) или дугой (несимметричное распределение) с центром, лежащим ниже горизонтальной оси $\varepsilon_r'' = 0$ [7].

Кривая на рисунке 9 представляет собой полуокружность с центром на горизонтальной оси и радиусом $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$. Максимальное значение мнимой части диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{r''max}$ будет равно радиусу. Увеличение частоты соответствует движению по кривой против часовой стрелки.

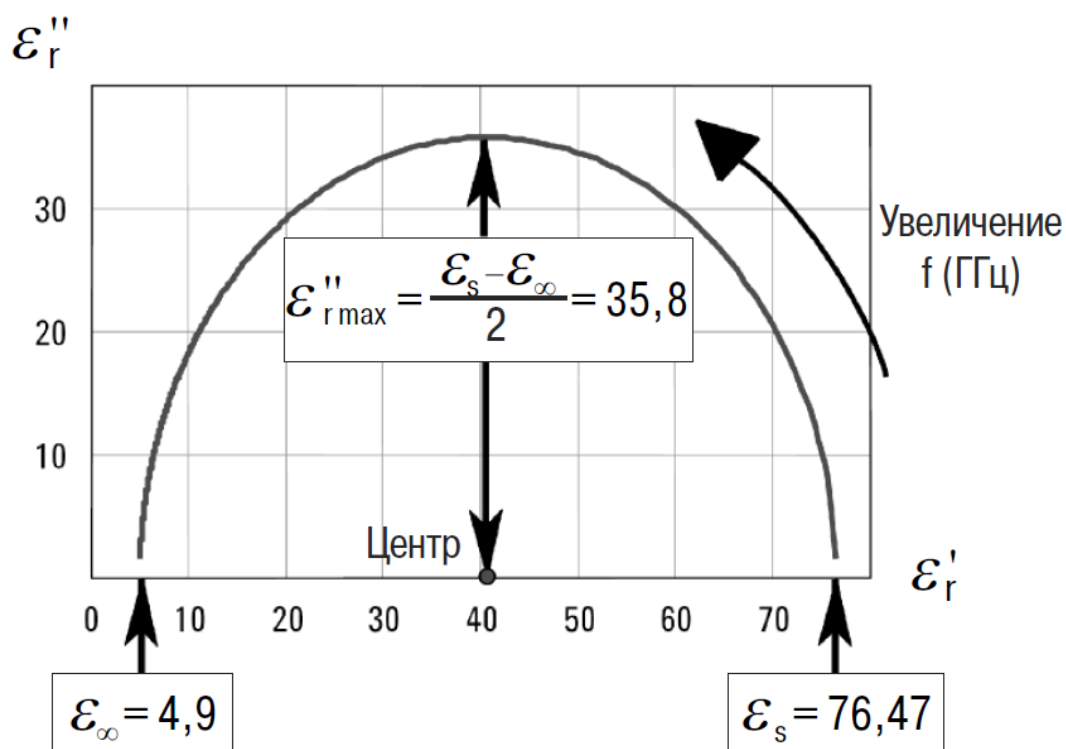


Рисунок 9. Диаграмма Коул-Коула ситуации, изображенной на рисунке 8

1.9. Ионная проводимость

Измеренные потери в материале могут быть представлены в виде функции диэлектрических потерь (ϵ''_{rd}) и проводимости (σ).

$$\epsilon''_r = \epsilon''_{rd} + \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (1.14)$$

На низких частотах полная проводимость может состоять из нескольких различных механизмов проводимости, однако в большинстве материалов преобладающей является ионная проводимость. На ϵ''_r преобладающее влияние оказывает проводимость электролита, вызываемая свободными ионами, которые существуют в присутствии растворителя (обычно воды). Ионная проводимость просто вносит потери в материал. На низких частотах эффект ионной проводимости обратно пропорционален частоте и проявляется как спад $1/f$ кривой ϵ''_r .

1.10. Граничная или объемная поляризация

Электронная, атомная и ориентационная поляризация появляется, когда заряды локально связаны в атомах, молекулах или структурах твердых или жидких веществ. Носители заряда также существуют и могут мигрировать на некоторые расстояния через материал при приложении низкочастотного электрического поля. Граничная или объемная поляризация имеет место, когда имеются препятствия движению мигрирующих зарядов. Заряды могут оказаться захваченными в пределах границ материала. Движение также может быть затруднено, когда заряды не могут свободно рассасываться или замещаться на электродах. Искажение поля, вызванное накоплением этих зарядов, увеличивает общую емкость материала, что проявляется в возрастании ϵ_r' .

В смесях веществ с электропроводящими областями, которые не контактируют друг с другом (разделены непроводящими областями), на низких частотах проявляется эффект Максвелла-Вагнера. Если заряженные слои тонкие и много меньше размеров частиц, заряд реагирует независимо от зарядов на соседних частицах. На малых частотах заряды имеют время для накопления на границах проводящих участков, что приводит к возрастанию ϵ_r' . На более высоких частотах заряды не имеют времени, чтобы накопиться, и поляризация не появляется до тех пор, пока смещение зарядов мало по сравнению с размерами проводящей области. По мере возрастания частоты, ϵ_r' уменьшается и потери имеют вид спада $1/f$, как и в случае нормальной ионной проводимости.

Многие другие механизмы в диэлектриках могут проявляться в этой НЧ области вследствие значительных изменений в диэлектрической проницаемости. Например, коллоидная суспензия образуется, если слой заряда имеет толщину того же порядка или больше, чем размеры частицы.

Эффект Максвелла-Вагнера становится неприменим, поскольку отклик теперь находится под влиянием распределения зарядов соседних частиц [8].

Глава 2

Методы измерений диэлектрической проницаемости в СВЧ диапазоне

2.1. Метод с использованием коаксиального пробника

Разомкнутый коаксиальный пробник является срезом линии передачи. Свойства материала измеряются погружением пробника в жидкость или касанием пробником плоской поверхности твердого (или порошкового) материала. Структура полей на конце пробника искажается, как только они входят в контакт с испытуемым материалом (рисунок 10). Отраженный сигнал (S_{11}) может быть измерен и связан с ϵ_r^* [4].

Типичная измерительная система, использующая метод коаксиального пробника, состоит из анализатора цепей или импеданса, коаксиального пробника и программного обеспечения.

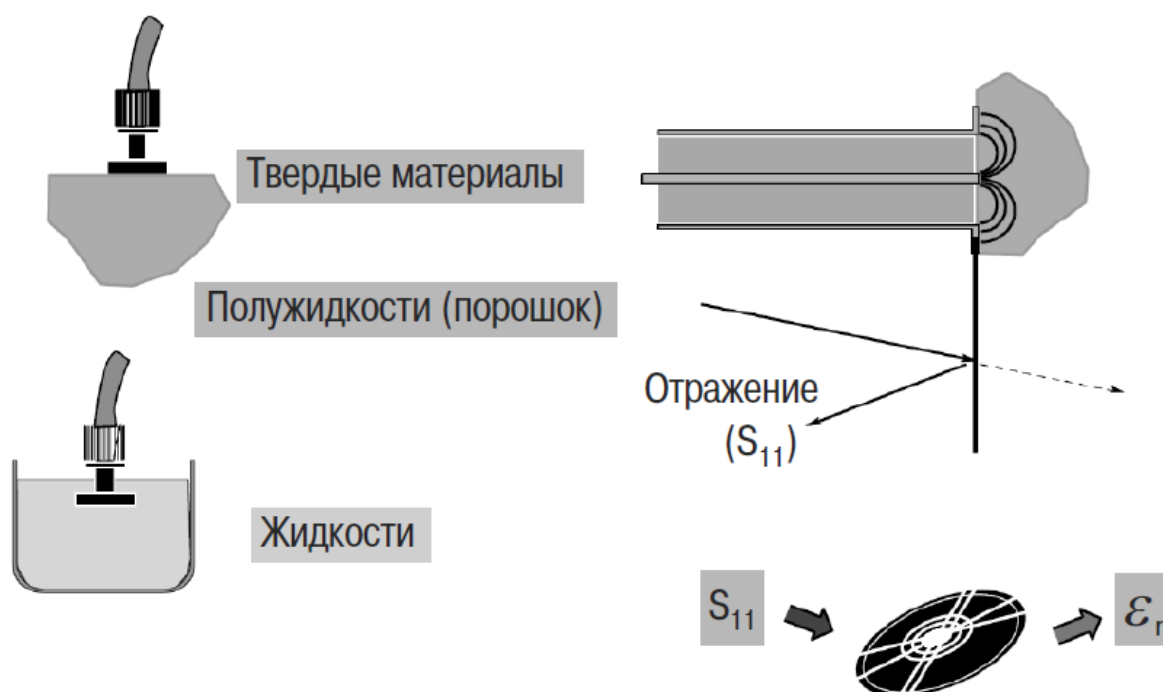


Рисунок 10. Метод с использованием коаксиального пробника

Достоинства метода:

- Широкополосный
- Простой и удобный (неразрушающий)
- Ограниченные точность измерения ϵ_r и разрешение измерения $\tan \delta$ при низких потерях
- Наилучший для жидкостей или полутвердых материалов

Свойства, которыми должен обладать исследуемый материал:

- “Полубесконечная” толщина
- Немагнитный
- Изотропный и однородный
- Плоская поверхность

2.2. Метод с использованием линии передачи

Методы с использованием линии передачи включают размещение материала внутри части закрытой линии передачи. Обычно линия передачи является отрезком прямоугольного волновода или воздушной коаксиальной линии (рисунок 11). ϵ_r^* и μ_r^* вычисляются из результатов измерений отраженного сигнала (S_{11}) и прошедшего сигнала (S_{21}) [6].

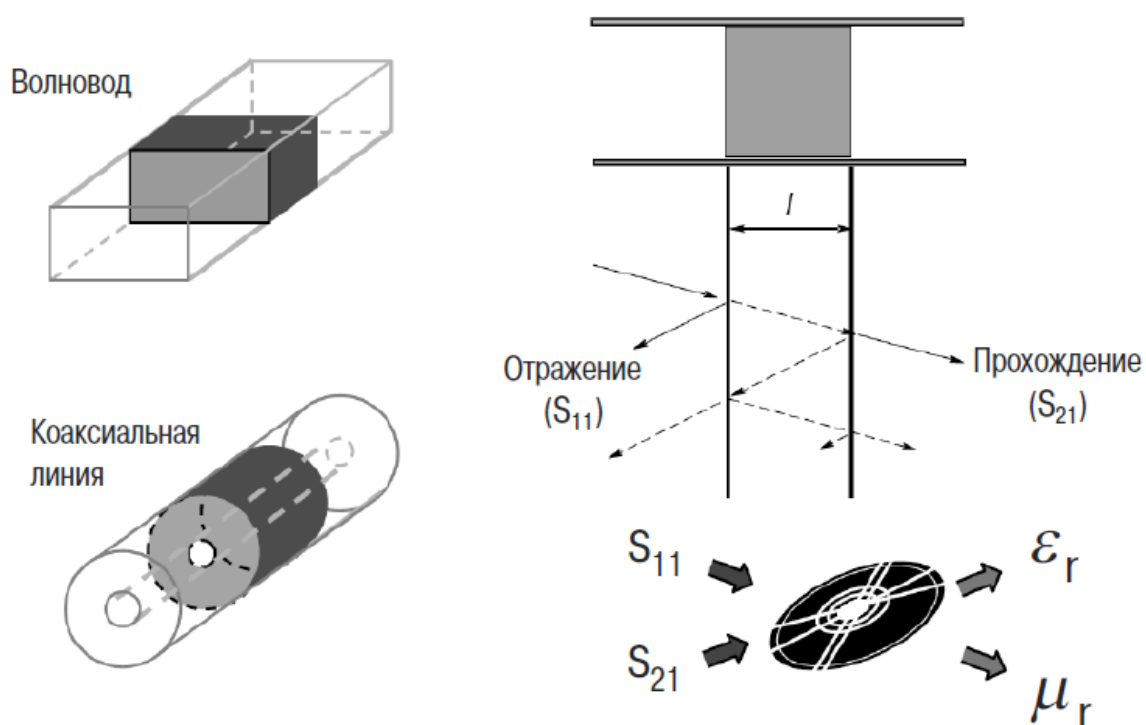


Рисунок 11. Метод с использованием линии передачи; случай волновода и коаксиальной линии

Коаксиальные линии передачи перекрывают широкий диапазон частот, но изготовление образцов тороидальной формы является более сложным (рисунок 12(а)). Волноводная испытательная оснастка простирается до частот миллиметрового диапазона, а обработка образцов упрощается, но перекрываемый ими диапазон частот ограничен (рисунок 13(б)). Типичная измерительная система, использующая метод линии передачи состоит из векторного анализатора цепей, воздушной коаксиальной линии или волноводной секции, программного обеспечения для выполнения преобразования в ϵ_r^* и μ_r^* и внешнего компьютера.

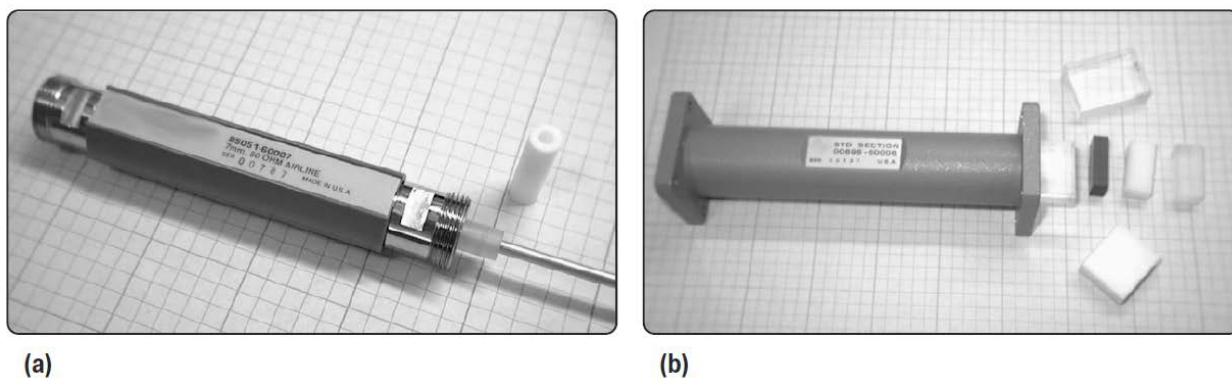


Рисунок 12. Воздушная коаксиальная линия диаметром 7 мм с образцами (а) и волновод с прямым сечением (от 8,2 ГГц до 12,4 ГГц) с образцами (б)

Ограничения на свойства исследуемого материала:

- Образец должен заполнять сечение устройства подключения
- Отсутствие воздушных зазоров на стенках устройства подключения
- Гладкие и плоские поверхности, расположение перпендикулярно продольной оси
- Однородность

Достоинства метода:

- Широкополосность – нижнее значение ограничено практической длиной образца
- Ограниченное разрешение при низких потерях (зависит от длины образца)
- Измерение магнитных материалов
- Возможность измерения анизотропных материалов в волноводе

2.3. Метод измерения диэлектрической проницаемости в свободном пространстве

Ограничения на свойства исследуемого материала [11]:

- Большие, плоские образцы с параллельными сторонами

- Однородность

Достоинства метода:

- Бесконтактный, неразрушающий
- Высокочастотный – нижнее значение ограничено практической длиной образца
- Пригоден при высоких температурах
- Возможно изменение поляризации антенны для измерения свойств анизотропных материалов
- Возможность измерений магнитных материалов

2.4. Метод с использованием объемного резонатора

Резонансные методы:

- Высокоимпедансная среда
- Корректные измерения возможны с малыми образцами
- Измерения только на одной или нескольких частотах
- Хорошо подходит для материалов с низкими потерями

Широкополосные методы

- Низкоимпедансная среда
- Для проведения корректных измерений требуются более крупные образцы
- Измерение на “любой” частоте

2.5. Метод параллельных пластин

Метод с применением конденсатора с параллельными пластинами включает прослаивание тонкого листа материала между двумя электродами

для формирования конденсатора. Типичная измерительная система, использующая метод параллельных пластин состоит из измерителя иммитанса или анализатора импеданса и устройства подключения, такого как устройство подключения для испытаний диэлектриков 16451В, которое работает на частотах до 30 МГц.

2.6. Сравнение методов

Множество факторов, таких как точность, удобство, а также вид и форма материала, является важным при выборе наиболее подходящего метода измерения. Некоторые существенные факторы, которые следует принимать во внимание, приведены ниже:

- Диапазон частот
- Ожидаемые значения ϵ_r и μ_r
- Необходимая точность измерений
- Свойства материала (например, однородный, изотропный)
- Вид материала (например, жидкий, порошок, твердый, листовой)
- Ограничения на размер образца
- Разрушающий или неразрушающий метод
- Контактный или бесконтактный метод
- Температура

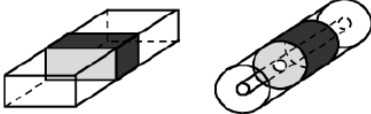
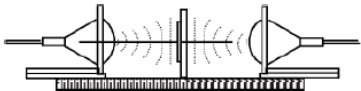
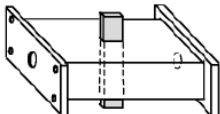
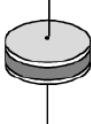
Коаксиальный пробник ϵ_r		Широкополосный, удобный, неразрушающий Наилучший для испытуемых материалов с большими потерями; жидкости или полутвердые материалы
Линия передачи ϵ_r и μ_r		Широкополосный Наилучший для материалов со средними и низкими потерями; твердые материалы, поддающиеся механической обработке
Свободное пространство ϵ_r и μ_r		Бесконтактный Наилучший для высоких температур; большие, плоские образцы
Объемный резонатор ϵ_r и μ_r		Точный Наилучший для испытуемых материалов с низкими потерями; небольшие образцы
Параллельные пластины ϵ_r		Точный Наилучший для низких частот; тонкие, плоские листы

Рисунок 13. Сводка методов измерения

В выполняемой работе мы будем пользоваться методом с использованием коаксиального пробника, т.к. он дает лучшие результаты для жидких диэлектриков.

Глава 3

Исследование концентрационной зависимости водно-спиртовых смесей методом диэлектрической спектроскопии

3.1. Описание установки

Измерения диэлектрических спектров водно-спиртовых растворов проводились помощью векторного анализатора цепей PNA – X Network Analyzer N5274A. Блок-схема измерительной установки представлена на рисунке 15

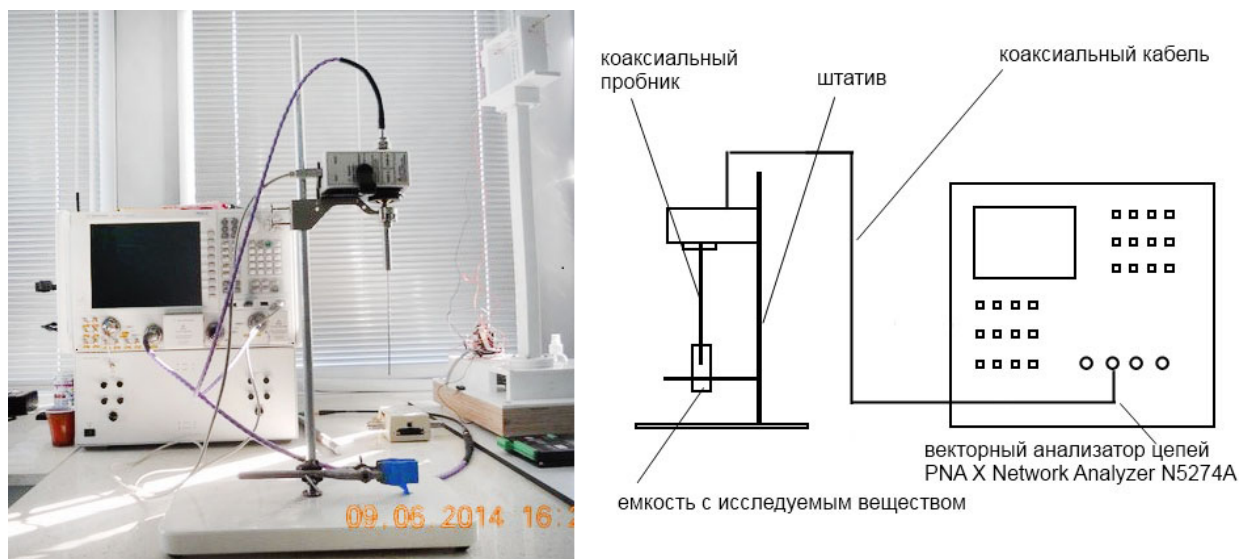


Рисунок 14. Векторный анализатор цепей PNA – X Network Analyzer N5274A

Обладая прочной конструкцией, высокотемпературный пробник имеет герметичный металлостеклянный спай, что делает его устойчивым к корродирующим и абразивным химическим веществам. Пробник выдерживает применение в широком диапазоне температур от -40 до $+200^{\circ}\text{C}$, что позволяет проводить измерения в зависимости от частоты и температуры. Большой фланец позволяет измерять свойства твердых материалов с плоской поверхностью, в дополнение к жидкостям и полутвердым материалам. Тонкая конструкция пробников малого диаметра позволяет легко монтировать их в бродильные чаны, камеры для химических

реакций или другое оборудование с малыми отверстиями. Тонкая конструкция также позволяет использовать пробник с образцами меньшего размера. Этот пробник лучше всего применять для жидкостей и мягких полутвердых материалов. Комплект пробников малого диаметра поставляется с запаянным держателем малого диаметра, который осуществляет переход от внешнего диаметра 2,2 мм к держателю с внутренним диаметром 10 мм.

3.2. Калибровка

Под калибровкой понимают процесс подстройки показаний выходной величины или индикации измерительного инструмента до достижения согласования между эталонной величиной на входе и результатом на выходе (с учётом оговоренной точности).



Рисунок 15. Короткозамыкающее устройство, применяемое для калибровки

Перед проведением измерений должна быть проведена калибровка на наконечнике пробника. Калибровка существенно уменьшает составляющие погрешности измерения, связанные с направленностью, собственным нулем и согласованием в источнике, которые могут присутствовать при измерении отражения. Для уменьшения этих трех составляющих погрешности измеряются три известных меры. Разница между предсказываемыми и

фактическими значениями используется для устранения постоянных (систематических) ошибок из результатов измерений. Три известных меры – воздух, короткозамыкающее устройство и дистиллированная деионизированная вода. Даже после калибровки пробника существуют дополнительные источники погрешностей, которые могут влиять на точность измерений. Три основных источника погрешностей:

- Стабильность кабеля
- Воздушные зазоры
- Толщина образца

3.3. Строение водно-спиртовых растворов

По современным представлениям, молекула воды имеет строение, показанное на рис. 16,а. Из 10 электронов молекулы воды два расположены вблизи от атома кислорода, четыре участвуют в образовании двух σ -связей с протонами, четыре несвязывающих электрона располагаются попарно на гибридных орбитах. Расстояние между ядром кислорода (центр молекулы воды) и протоном равно 0,099 нм, радиус молекулы воды — электронной сферы иона кислорода — 0,138 нм. Угол между двумя протонами и центром составляет 105° и близок к тетраэдрическому (рис. 16, б), поэтому расположение в пространстве двух положительных зарядов атомов водорода и двух отрицательных заряда атома кислорода геометрически соответствует тетраэдру (рис. 16, в).

Вода относится к ассоциированным жидкостям. Ассоциация обусловлена наличием водородных связей, которые образуются между атомом водорода, ковалентно связанным с атомом сильноэлектростатически отрицательного кислорода одной молекулы воды, и атомом кислорода

другой молекулы. Эта связь возможна потому, что атом водорода, отдавая свой единственный электрон кислороду, остается в виде протона, оказывающего электростатическое притяжение на электронную оболочку другого атома кислорода.

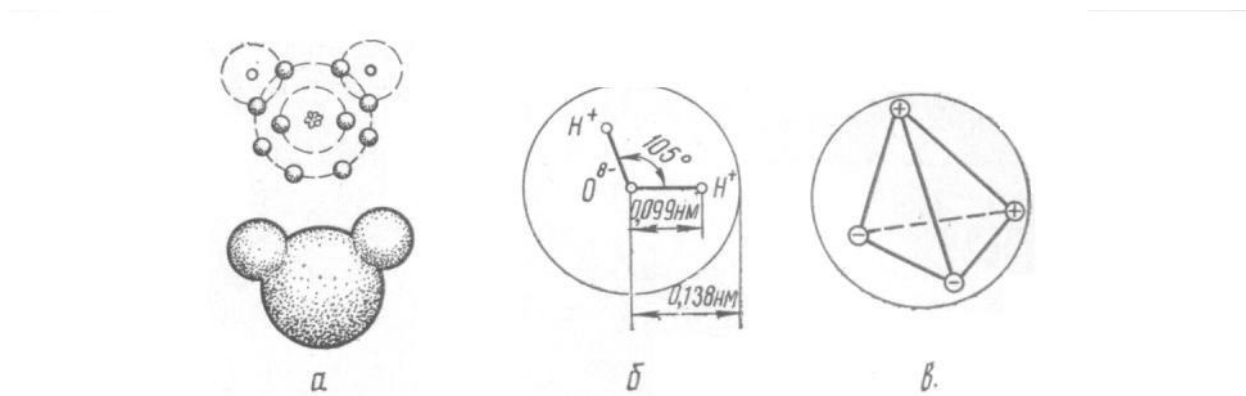


Рисунок. 16. Строение молекулы воды: а — электронная модель молекулы воды; б — плоскостная модель молекулы воды; в — тетраэдрическое расположение зарядов в молекуле воды.

Образование ассоциатов воды можно изобразить следующей схемой:

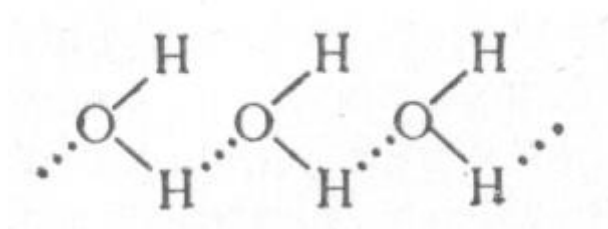


Рисунок 17. Схема образования ассоциатов воды

Энергия водородных связей оценивается примерно в 30 кДж/моль, т. е. она значительно слабее ковалентных связей (например, энергия связи О—Н равна 460 кДж/моль). Поэтому ассоциаты воды могут распадаться и вновь образовываться в других комбинациях. Более устойчивы удвоенные молекулы воды, в которых имеются две водородные связи

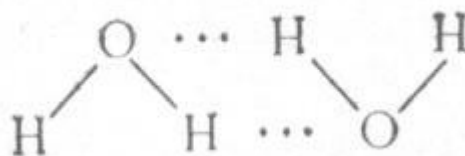


Рисунок 18. Схема образования удвоенных молекул воды с водородными связями

Рентгеноструктурное исследование показало, что молекулы воды в кристалле льда расположены тетраэдрически. Каждый атом кислорода (атомы водорода не учитываются) окружен четырьмя другими атомами кислорода, т. е. его координационное число равно 4. Расстояние между атомами кислорода равно 0,276 нм; атом водорода, соединяющий атомы кислорода, лежит на прямой между ними на расстоянии 0,099 нм от одного (ковалентное расстояние) и 0,177 нм от другого (расстояние собственно водородной связи). Такое расположение молекул обуславливает рыхлость структуры воды (при плотной упаковке координационное число было бы равно 12).

С помощью спектров комбинационного рассеивания показано, что при температуре 0° С вода еще сохраняет тетраэдрическую структуру. С повышением температуры вследствие теплового движения молекул происходит частичное разрушение квазикристаллизационной решетки воды и заполнение полости структуры свободными молекулами воды. Вблизи температуры плавления разрушается около 15% общего количества водородных связей, при 40° С — примерно половина. Таким образом, в жидкой воде устанавливается динамическое равновесие между ассоциированными и неассоциированными молекулами воды.

Этиловый спирт также относится к ассоциированным жидкостям. В отличие от воды этиловый спирт образует ассоциаты в виде цепей:

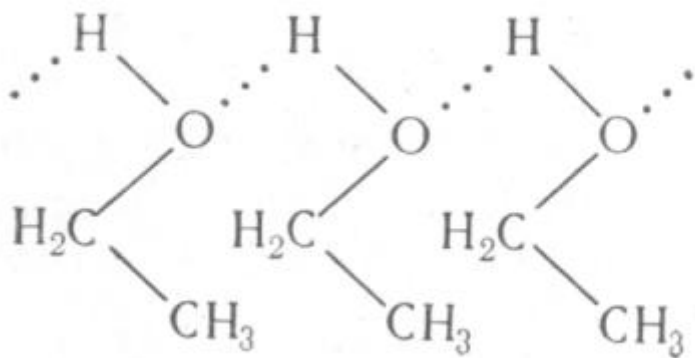


Рисунок 19. Ассоциаты этилового спирта

Допускается возможность образования этиловым спиртом ассоциатов в виде плоских колец. При температуре 20° С ассоциаты этилового спирта содержат в среднем 4,5 — 5 молекул спирта.

Предполагают, что большая часть воды сохраняет тетраэдрическую структуру. Молекулы спирта, имеющие больший размер, при встраивании в структуру воды нарушают ее, тогда как встраивание молекул воды в структуру спирта не сопровождается существенным изменением последней. При растворении небольших количеств спирта структура воды все же сохраняется, претерпевая лишь незначительную деформацию.

С дальнейшим повышением концентрации спирта структура воды нарушается. В области средних концентраций спирта устанавливается динамическое равновесие ассоциатов из одинаковых молекул, агрегатов из разнородных молекул и одиночных молекул спирта и воды, т. е. происходит стабилизация структуры системы. Очевидно, что в этой области растворы имеют наибольшую микронеоднородность. При больших концентрациях спирта в растворе преобладает структура чистого спирта с включенными в неё молекулами воды.

Сложность строения водно-спиртовых растворов подтверждается также их термодинамическими свойствами: изменением свободной энергии

образования раствора, появлением экстремумов на кривых парциальных объемов и парциальных энтальпий и энтропии спирта в зависимости от его концентрации.

При содержании этилового спирта в смеси около 25% мол., т. е. когда на одну молекулу спирта приходится три молекулы воды, наблюдается наибольшая адиабатическая сжимаемость, максимальная вязкость и наименьший коэффициент поступательной диффузии, т. е. происходят существенные изменения в структуре растворов.

3.4. Методика приготовления растворов

Прежде чем приступить к исследованию диэлектрической проницаемости нами были приготовлены 12 образцов водно-спиртовых смесей со следующими молярными концентрациями: 8.5:1 (96% раствор этанола), 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 1:12, 1:20 и дистиллированная вода полученная методом двойной перегонки.

Пример расчетов для получения смеси 8:2

$$m_{\text{эт}} = 8.027 \text{ г.}$$

$$m_{\text{эт}} = 8.027 * 0.956 = 7.6738 \text{ г.}$$

$$v_{\text{эт}} = 7.638 / 46.07 = 0.1666 \text{ моль}$$

$$v_{\text{воды}} = 0.25 * 0.1666 = 0.0417 \text{ моль}$$

$$m_{\text{воды}} = 0.0417 * 18 = 0.7497 \text{ г.}$$

$$m_{\text{воды доб.}} = 0.7497 - 0.044 * 8.027 = 0.397 \text{ г.}$$

Остальные смеси получены тем же способом.

Полученные смеси исследовали методом с использованием коаксиального пробника.

3.5. Результаты эксперимента

В результате работы были измерены спектры диэлектрической проницаемости водно-спиртовых смесей.

На рисунке 20 изображена реальная часть спектров диэлектрической проницаемости трех образцов: 8,5:1; 5:5; 0 мольных долей спирта в воде.

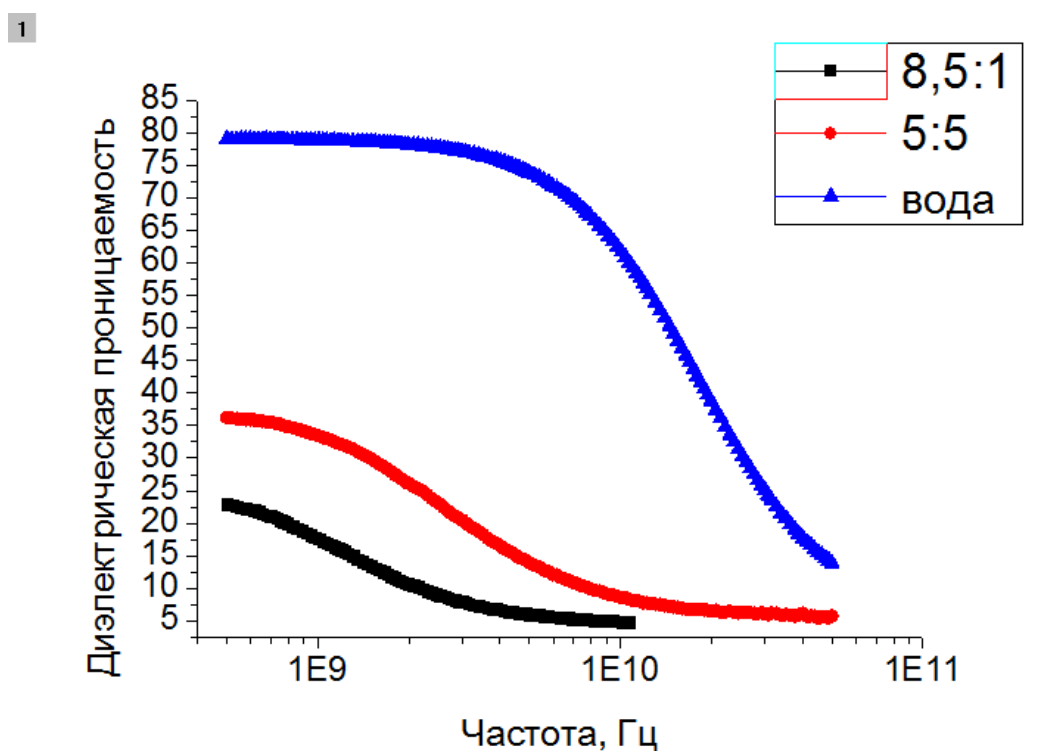


Рисунок 20. Реальная часть спектров диэлектрической проницаемости для трех образцов: 8,5:1; 5:5; 0 мольных долей спирта в воде.

На рисунке 21 изображена мнимая часть спектров диэлектрической проницаемости трех образцов: 8,5:1; 5:5; 0 мольных долей спирта в воде.

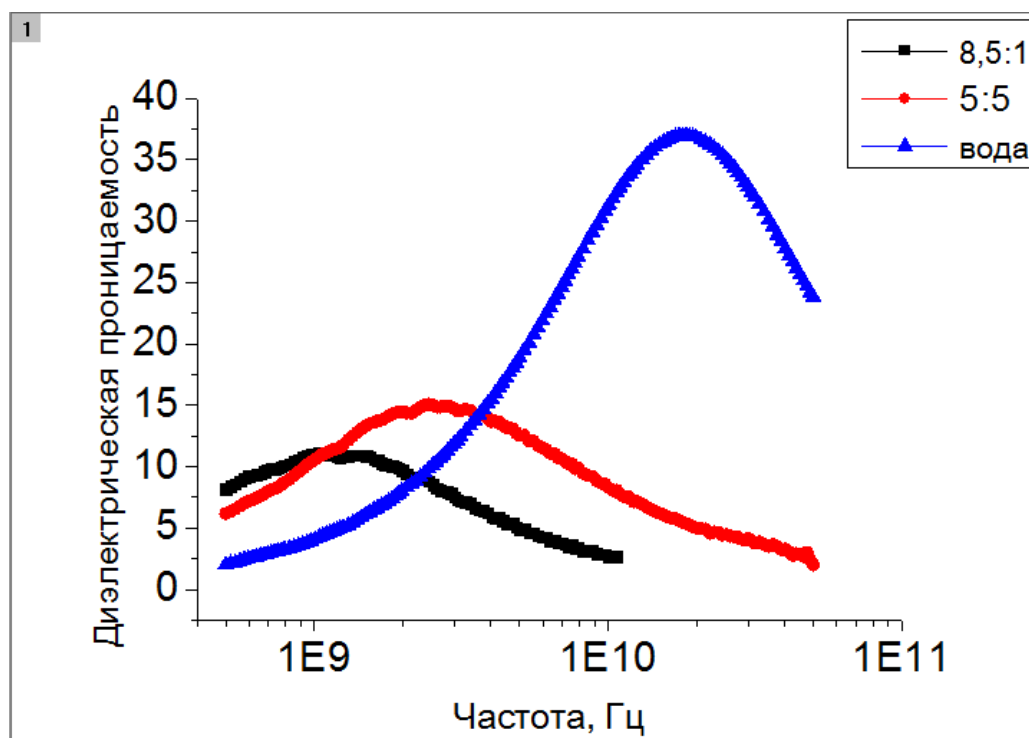


Рисунок 20. Мнимая часть спектров диэлектрической проницаемости для трех образцов: 8,5:1; 5:5; 0 мольных долей спирта в воде.

С помощью подгонки были рассчитаны параметры диэлектрических спектров. Для этого было использовано распределение Коула-Коула:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}} \quad (3.1)$$

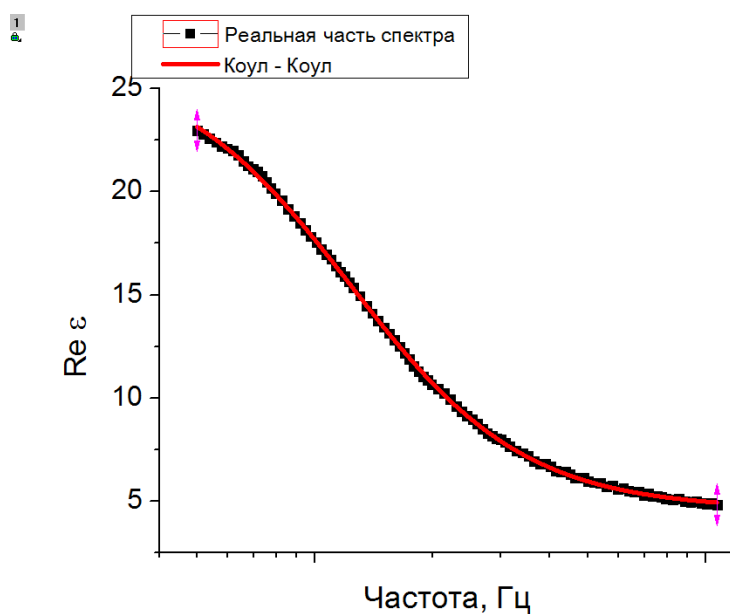


Рисунок 21. Реальная часть спектра для образца 8.5:1 мольных долей спирта в воде

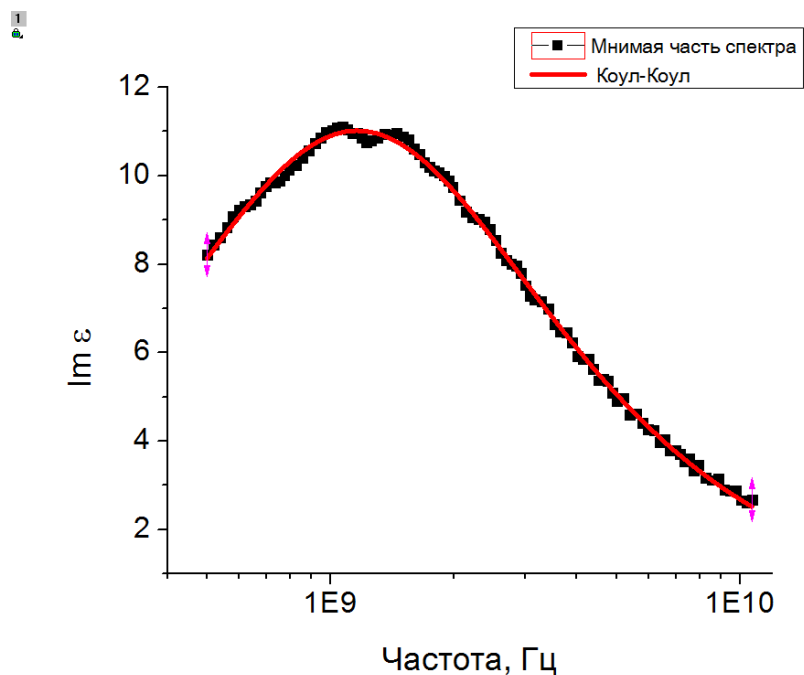


Рисунок 21. Функция диэлектрического спектра водной смеси этилового спирта
 для концентрации 8,5 мольных долей спирта

В результате подгонки экспериментальных данных были рассчитаны следующие параметры: τ , ϵ_s

Таблица 1. Рассчитанные данные времени релаксации и диэлектрической проницаемости

Количество молей этанола в смеси	Диэлектрическая проницаемость ϵ_s	Время релаксации τ , с
8,5	26,4 ± 0.1	1,36e-10 $\pm 4,91e-13$
8	28,6 ± 0.1	1.14e-10 $\pm 3,01e-13$
7	30,7 ± 1.1	9.51e-11 $\pm 2,65e-13$
6	34,2 ± 3.3	7.53e-11 $\pm 2,11e-13$
5	38,3 ± 1.7	5.92e-11 $\pm 1,65e-13$
4	42,5 ± 2.6	4.65e-11 $\pm 1,10e-13$
3	48,7 ± 0.1	3.62e-11 $\pm 1,31e-13$
2	55,1 ± 0.1	2.64e-11 $\pm 8,79e-14$
1	62,8 ± 0.1	1.96e-11 $\pm 4,75e-14$
0,083	69,2 ± 4.8	1.48e-11 $\pm 4,29e-14$
0,05	72,2 ± 2.8	1.34e-11 $\pm 3,16e-14$
0	79,1 ± 0.1	8.74e-12 $\pm 2,39e-15$

На основании табличных данных построили концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и времени релаксации.

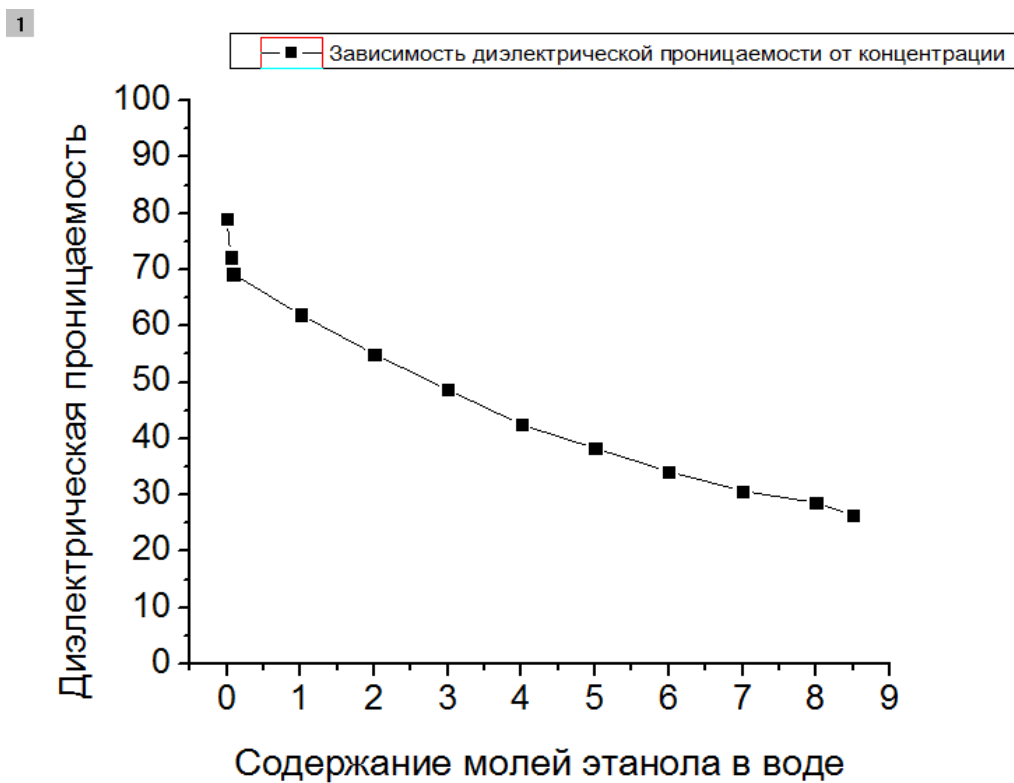


Рисунок 22. Зависимость диэлектрической проницаемости от концентрации водной смеси этилового спирта при температуре 20⁰С

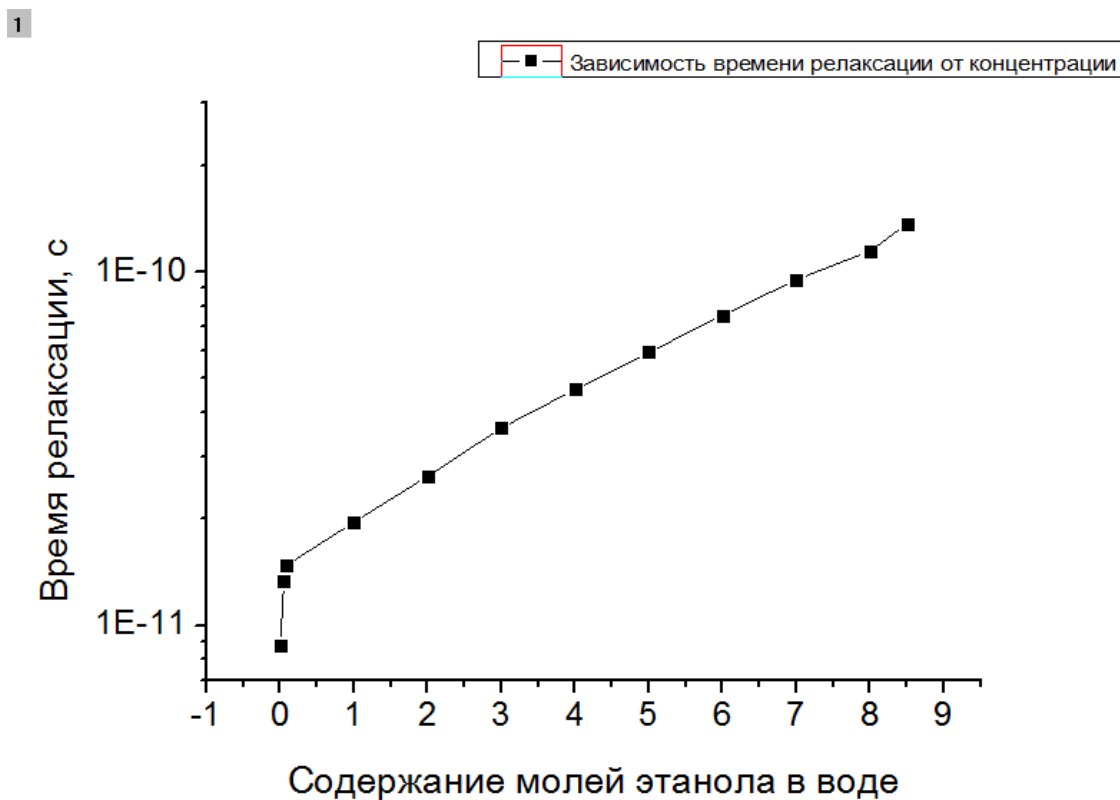


Рисунок 23. Зависимость времени релаксации от концентрации водной смеси этилового спирта при температуре 20⁰С

Концентрационная зависимость времени диэлектрической релаксации представлена на рисунке 23. Полученная концентрационная зависимость имеет такой же характер что и в работах [9], [15] для метилового и изопропилового спиртов.

3.6. Обсуждение результатов

Концентрационная зависимость времени диэлектрической релаксации, представленная на рисунке 23, показывает, что в области 0,083 – 0 (в единицах мольной доли этанола) происходит смена характера релаксационного процесса. В области концентраций от 8,5 до 0,083 релаксация подобна той, что происходит в чистом этиловом спирте. Известно, что в одноатомных спиртах ассоциаты представляют собой линейные цепочки. Молекулы воды обладают на порядок большей подвижностью по сравнению с подвижностью молекул спирта. Поэтому увеличение концентрации воды, приводит к укорачиванию характерного времени жизни ассоциата. В области концентраций от 0,083 до 0 характер релаксации становится таким же, как в чистой воде. Перестройка структуры ассоциатов происходит при концентрации, когда на одну молекулу спирта приходится около 20 молекул воды. Мы предполагаем, что это концентрация, при которой могут существовать водоподобные ассоциаты. Под водоподобными ассоциатами мы понимаем их пространственную протяженность (возможно, близкую к тетраэдрической структуре), в отличие от цепочечных, спиртоподобных.

Заключение

В результате выполнения данной работы были решены следующие задачи:

1. Приготовлены растворы водно-спиртовых в диапазоне молярных концентраций от 100 до 0 молярных процентов содержания этанола в воде;
2. Измерены диэлектрические спектры двенадцати приготовленных растворов;
3. Расчитаны параметры диэлектрических спектров с использованием распределения Коула-Коула;
4. Установлено, что концентрационная зависимость времени релаксации τ имеет излом при концентрации 0.083 мольной доли этанола. Это говорит о смене структуры раствора.

Список литературы

1. Коган Е.А., Ярым-Агаев Н.Л., Майборода Н.Ф. // Журнал физической химии.-1963.-Т.37.-С.1538
2. Зайцев И.Д., Зозуля А.Ф., Асеев Г.Г. Машинный расчет физико-химических параметров неорганических веществ // М.:Химия.-1983,- 256С.
3. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей/ Ахадов Я.Ю. // Москва, МАИ, - 1999. -С. 854 .
4. Алексеева А. А., Солоугин Н. Г., Ягудин Г. Х. // Измерение диэлектриков на СВЧ. М.: ИНИИ «Электроника», 1975. - С. 68.
5. Губкин А. Н. / Физика диэлектриков. // М.: Высшая школа, 1971. -272 С.
6. Брандт А. А. / Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. // М.: Изд-во физ.-мат. лит, 1963. - 404 С.
7. Buff P. M., Steer M. B., and Lazzi G. Cole-Cokr dispersion, models for aqueous gelatin-syrup dielectric composites. //IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing. 2006. - V.44. - N.2. - P.351-355.
8. Гончаров В.А. Исследование диэлектрических характеристик конденсированных сред с использованием высокоимпедансного активного пробника / В.А. Гончаров, Р.В. Каргин, И.В.Лунёв, В.И.Архипов // Известия вузов. Поволжский регион. – 2007. Выпуск.4,.С. – 86-92.
9. Лунёв И.В. Диэлектрическая релаксация водного раствора изопропилового спирта / И.В. Лунёв, В.И. Архипов, Д.В. Сараев, Ю.А. Гусев, М.А. Казымова // “Структура и динамика молекулярных систем”, Сборник тезисов. Выпуск XII. - 2005. - С. 123.
10. Дебай П. Теория электрических свойств молекул / Пер. с нем. М. — Л., 1936. – 144 с.

11. Завьялов А. Измерение диэлектрической проницаемости в свободном пространстве // Методические указания, Томск-2000, Томский государственный университет, 12с.
12. Шестопалов В. Методы измерения диэлектрической проницаемости на сверхвысоких частотах / В. Шестопалов, П. Яцук // Успехи физических наук, 1961 г. Август Т. LXXIV, вып. 4, стр. 721-755.
- 13.Эме Ф. Диэлектрические измерения // М. Химия 1967г. 223 с.
14. Фрелих Г. / Теория диэлектриков. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери.-М.: // Изд-во иностранной литературы, 1960.-252 с.
15. Сусяев, В.И. Кочеткова Т.Д. / Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости водных смесей метилового спирта в области диэлектрической релаксации / В.И. Сусяев, Т.Д. Кочеткова // Вестник ТГУ — 2003- Т.278., — С.73-75.
16. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов, // Москва Высшая школа. 1976г. 102 с.