

Министерство образования и науки Российской Федерации
КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

КАФЕДРА РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ

Специальность: 03.04.03 — радиофизика

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАССЛОЕНИЯ СМЕСИ ВОДА-
ЭТАНОЛ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Работа завершена:

Студентка гр. 06-529

«___»_____ 2017 г. _____(В.Н. Морскова)

Работа допущена к защите:

Научный руководитель

к.ф.-м. н., доцент

«___»_____ 2017 г. _____(И.В. Лунев)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м. н., профессор

«___»_____ 2017 г. _____(М.Н. Овчинников)

Казань – 2017

Содержание

Введение	3
Глава 1. Основы теории диэлектрической поляризации	
1.1 Поляризация диэлектриков	5
1.2 Поляризуемость	8
1.3 Поляризация диэлектриков в переменных полях	10
1.4 Дисперсионные уравнения	14
Глава 2. Методы измерения диэлектрической проницаемости	
2.1 Диэлектрические измерения в постоянных и переменных полях	20
2.2 Широкополосная методика измерения диэлектрической проницаемости	25
2.3 Расчет диэлектрической проницаемости	25
2.4 Анализ погрешностей	27
Глава 3. Исследование структуры водно-спиртовых растворов методом диэлектрической спектроскопии	
3.1 Постановка задачи	29
3.2 Экспериментальная установка	30
3.3 Результаты исследования	32
3.4 Аппроксимация экспериментальных данных	34
3.5 Обсуждение результатов	38
Заключение	44
Список литературы	45

Введение

Исследование диэлектрических свойств жидких и твердых диэлектриков – одна из наиболее фундаментальных и сложных проблем науки, имеющая большое теоретическое и практическое значение. В настоящее время центральное место в работах, посвященных изучению межмолекулярных взаимодействий в жидкостях и твердых телах, занимают исследования молекулярной структуры жидкости и динамики ее перестройки в ходе теплового движения. Для решения этих задач используются современные физические и физико-химические методы исследования: дифракционные, термодинамические и диэлектрические и другие методы.

Предполагают[1], 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 разной объемной концентрации спирта в воде, структура сетки водородных связей воды либо сохраняется, либо претерпевает деформацию[1]. Водно-спиртовые растворы представляют собой смешанные ассоциаты. Строение этих растворов в настоящее время не может считаться достаточно изученным.

Преимуществом диэлектрических измерений является чрезвычайно широкий частотный диапазон от 10^{-6} Гц до 10^9 Гц, это позволяет следить за динамикой релаксационных процессов, как индивидуальных молекул, так и их ассоциатов и кластеров. В сочетании с широким температурным диапазоном -160°C до $+400^{\circ}\text{C}$ измерений, диэлектрический метод позволяет получить информацию о динамике фазовых превращений в исследуемой системе.

Актуальность работы. Смеси вода-этанол широко используются в качестве растворителей в биофизических исследованиях. Известно [12,13,14, 27] что, эти смеси обладают гетерогенной структурой, которая обусловлена микрофазным расслоением молекул воды и этанола. Важно понимать механизм

взаимодействия между фазами смеси. На сегодняшний день нет единого взгляда на эту проблему, поэтому исследование механизмов взаимодействия между отдельными фазами смеси является актуальной задачей. Одним из методов позволяющих следить за динамикой изменения структуры бинарных смесей является диэлектрическая спектроскопия.

Целью данной работы является исследование структуры водно-спиртовых смесей в диапазоне концентраций от 5% до 70% объемных долей этанола при низких температурах методом диэлектрической спектроскопии. Для достижения цели требуется решение следующих задач:

1. Провести измерения диэлектрических спектров водно-спиртовых смесей (от 5% до 70% объемных долей) в области температур от -150°C до 0°C .
2. Подобрать аппроксимирующую функцию для описания спектров и вычислить значения времён диэлектрической релаксации для каждого образца.
3. Рассчитать значения энергии активации и соотнести полученные значения с моделью диэлектрической релаксации льда.

Глава I

Основы теории диэлектрической поляризации

1.1. Поляризация диэлектриков

Современная техника диэлектрических измерений позволяет зондировать конденсированные среды в широком диапазоне частот, начиная от сверхнизких 10^{-5} Гц до дальней инфракрасной области и выше [2]. Диэлектрические спектры позволяют получать информацию о молекулярном, атомном, электронном строении, а также о коллективных корреляциях в сложных ассоциированных средах. Наблюдаемые спектры неразрывно связаны со структурой и с тепловым движением частиц среды. Развитие диэлектрической спектроскопии в последние годы показало её широкие возможности в фундаментальных и прикладных исследованиях в физике, биологии, химии, медицине, а также в качестве одного из методов неразрушающего контроля. Однако, далеки от завершения методы интерпретации наблюдаемых диэлектрических спектров.

Диэлектрик представляет собой совокупность положительных и отрицательных зарядов (ядер, электронов, ионов), которые связаны между собой консервативными силами. Во внешнем электрическом или электромагнитном поле на электрические заряды частиц диэлектрика действуют силы, вызывающие их смещение от положения равновесия или деформацию, обуславливая поляризацию диэлектрика.

Электрический диполь — это пара зарядов, равных по абсолютной величине, но противоположных по знаку и расположенных близко друг к другу.

Дипольный момент — произведение величины одного заряда на расстояние между ними:

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{d} \quad (1.1)$$

Дипольный момент представляется вектором, направленным от отрицательного заряда к положительному. Дипольные моменты возникают при асимметрии положительных и отрицательных зарядов в системе. Значения

дипольных моментов принято выражать в следующих единицах: 10^{-18} электростатических единиц заряда на сантиметр. Эта единица называется "дебай" и обозначается "Д".

Состояние поляризованного диэлектрика характеризуется векторной величиной, называемой поляризованностью P :

$$\vec{P} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i \quad (1.2)$$

где P — поляризованность,

ΔV — объем,

N — число диполей в объеме ΔV ,

μ_i — дипольный момент i -го диполя.

Все диэлектрики можно условно разбить на три класса [3]:

Неполярные диэлектрики — диэлектрики, не обладающие постоянным дипольным моментом. К этому классу относится большинство кристаллических твёрдых тел и некоторые жидкости и газы, обладающие высокой симметрией молекул.

Полярные неполяризующиеся диэлектрики - это тип диэлектриков, в которых основной вклад в диэлектрическую проницаемость вносят постоянные диполи. Очевидно, что не существует совсем не поляризующихся диэлектриков. Однако, постоянные дипольные моменты у этого типа диэлектриков намного превышают добавки, связанные с деформационной и индукционной поляризуемостью молекул.

Полярные поляризующиеся диэлектрики - это случай, когда все вклады в молекулярную поляризацию существенны.

Диэлектрическая проницаемость является важнейшей характеристикой диэлектрика. Величину диэлектрической проницаемости можно определить несколькими путями. Величина, определяемая отношением емкости конденсатора с диэлектриком C к емкости того же конденсатора без диэлектрика C_0 , называется диэлектрической проницаемостью:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \quad (1.3)$$

Так как емкость конденсатора с диэлектриком:

$$C = \frac{q}{U} \quad (1.4)$$

где q — заряд на одной пластине, U — разность потенциалов между пластинами, то емкость конденсатора в вакууме

$$C = \frac{q_0}{U} \quad (1.5)$$

Из (1.3, 1.4) и (1.5) получаем:

$$\varepsilon = \frac{q}{q_0} \quad (1.6)$$

т.е. диэлектрическая проницаемость определяется отношением заряда конденсатора с диэлектриком q к заряду того же конденсатора в вакууме q_0 .

Диэлектрическая проницаемость равна отношению напряженности внешнего электрического поля E_0 к напряженности E среднего поля в диэлектрике:

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} \quad (1.7)$$

Известно, что при введении диэлектрика в конденсатор его емкость возрастает от величины C_0 в вакууме до величины C с диэлектриком. Отношение изменения емкости $\Delta C = C - C_0$ к емкости C_0 называется диэлектрической восприимчивостью:

$$\chi = \frac{C - C_0}{C_0} = \frac{\Delta C}{C_0} \quad (1.8)$$

С учетом (1.2) имеем:

$$\chi = \frac{C}{C_0} - 1 = \varepsilon - 1 \quad (1.9)$$

$$\chi = \varepsilon - 1 \quad (1.10)$$

$$\varepsilon = \chi + 1 \quad (1.11)$$

1.2 Поляризуемость

В электрическом поле каждая молекула диэлектрика становится диполем с определенной ориентацией. Поэтому электрическое поле в диэлектрике является суперпозицией внешнего поля и полей всех молекулярных диполей. Это поле, вообще говоря, неоднородно, однако можно рассматривать его среднее значение.

Напряженность поля, реально действующего на молекулу диэлектрика, не равна среднему полю и представляет собой некоторое эффективное поле, которое называется локальным полем в диэлектрике [4].

Под действием локального поля в молекуле индуцируется дипольный момент, пропорциональный напряженности локального поля,

$$\vec{\mu} = \alpha \epsilon F \quad (1.12)$$

где α называется поляризуемостью молекулы.

Поляризуемость определяется значением индуцированного дипольного момента, возникающего при действии напряженности электрического поля, равной единице.

Электрический момент единицы объема

$$P = N \alpha F, \quad (1.13)$$

где N — число молекул в единице объема.

Существует три механизма возникновения у молекул эффективных электрических дипольных моментов при внесении диэлектрика во внешнее электрическое поле. Эти механизмы непосредственно связаны со строением молекул.

Механизмы поляризации:

1. Ориентационная (дипольная) поляризация.

Электрическое поле E будет вызывать вращающий момент T у электрического диполя, и диполь будет вращаться, чтобы выстроиться по электрическому полю, приводя к ориентационной поляризации. Если поле меняет направление, вращающий момент также изменяется [4].

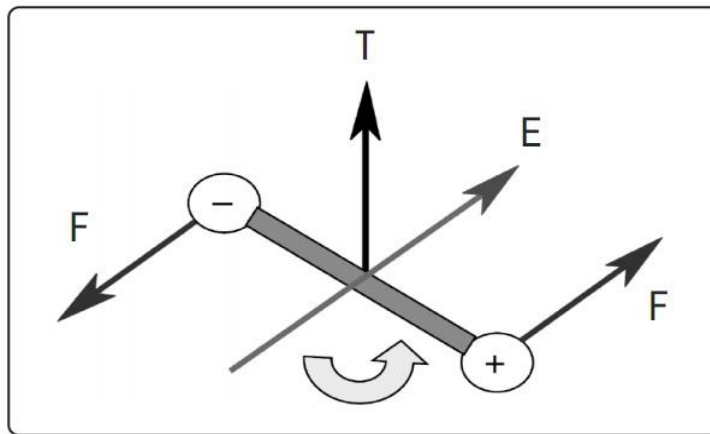


Рис. 1.1 Ориентация диполя по электрическому полю

2. Электронная поляризация.

Электронная поляризация появляется в нейтральных атомах, когда электрическое поле смещает ядра по отношению к окружающим его электронам [5].

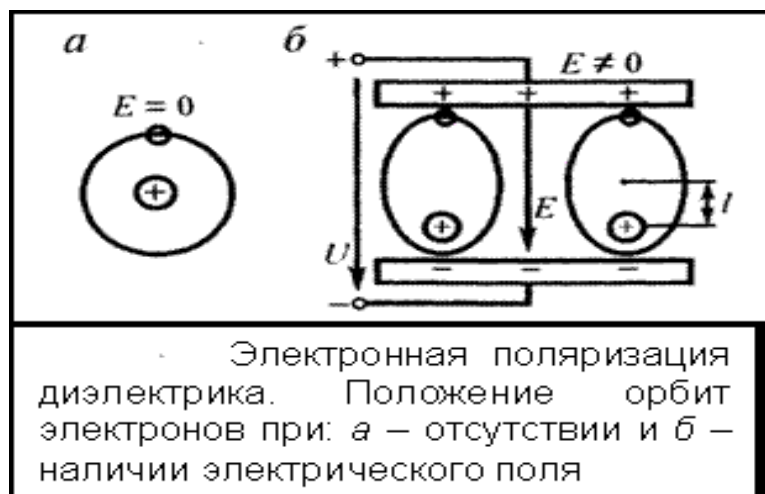


Рис. 1.2 Смещение ядер по отношению к электронам

3. Атомная поляризация.

Атомная поляризация появляется, когда соседние положительные и отрицательные ионы “растягиваются” под действием приложенного электрического поля.

1.3. Поляризация диэлектриков в переменных полях

Уравнения Дебая

Связь между электрической индукцией \vec{D} и напряженностью электрического поля \vec{E} в случае сдвига фаз между \vec{D} и \vec{E} и между поляризацией \vec{P} и \vec{E} при использовании уравнения приводит к следующему выражению для комплексной диэлектрической проницаемости.

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.14)$$

где ϵ_∞ - предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ϵ - предельная низкочастотная диэлектрическая проницаемость; ω - круговая частота; τ - макроскопическое время релаксации. Выделив в выражении (1.13) действительную и мнимую части, получим:

$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.15)$$

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (1.16)$$

$$\text{tg}\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)\omega\tau}{\epsilon - \epsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (1.17)$$

Выражения (1.14), (1.15) и (1.16) называются уравнениями Дебая [6].

Зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты по формулам (1.15) и (1.16) приведены на рис. 1.3

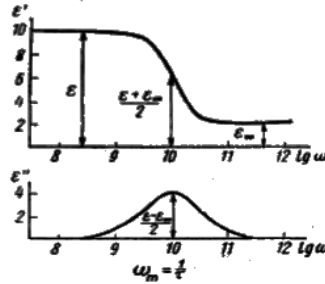


Рис. 1.3 Зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты, вычисленные по уравнениям (1.14) и (1.15),

при $\epsilon = 10$, $\epsilon_\infty = 2$, $\tau = 10^{-10}$ с

Распределение Коула—Коула

Для случая, когда экспериментальные спектры уширенные (по сравнению с Дебаевскими) и симметричные, для таких спектров Коул и Коул, предложили следующее уравнение для комплексной диэлектрической проницаемости [6]:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\alpha} \quad (1.18)$$

эмпирическую формулу:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\alpha)^{1-\alpha}} \quad (1.19),$$

где α называется коэффициентом распределения времен релаксации, причем ($0 < \alpha < 1$), $\tau\alpha$ — наиболее вероятное значение времени релаксации.

Как вытекает из уравнения комплексной диэлектрической проницаемости. Диэлектрическая проницаемость на частоте $\omega = 0$ равна ϵ , а при $\omega \rightarrow \infty$ стремится к ϵ_∞ , причем мнимая часть проницаемости снова становится равной нулю.

Распределение Девидсона—Коула

Диаграмма Коула—Коула является симметричной относительно линии, проходящей через центр и параллельной оси ε'' .

Экспериментальные результаты, полученные при исследовании глицерина и некоторых других жидкостей, показали, что зависимость ε'' от ε' не является симметричной, а соответствует скошенной дуге.

Девидсон и Коул предложили следующую эмпирическую формулу [7,8]:

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta} \quad (1.20)$$

где β - эмпирический параметр, причем $0 < \beta < 1$.

Уравнение (1.20) переходит в уравнение Дебая при $\beta=1$.

После разделения действительной и мнимой частей (1.20) имеем:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos(\alpha\varphi)}{(1 + \omega^2\tau^2)^{\beta/2}} \quad (1.21)$$

$$\varepsilon'' - \varepsilon_\infty = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \sin(\alpha\varphi)}{(1 + \omega^2\tau^2)^{\beta/2}} \quad (1.22)$$

где $\operatorname{tg}\varphi = \omega\tau$.

Распределение Гаврильяка – Негами

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + i\omega\tau_0)^\alpha} \quad (1.23)$$

при $0 \leq \alpha, \beta \leq 1$.

Это уравнение является обобщением распределения Коула - Коула (для $\beta=1$), и распределения Коула – Дэвидсона (для $\alpha=0$) [8]. Разделение действительной и мнимой частей дает весьма замысловатые выражения для ε' и ε'' :

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (1.24)$$

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{\sin \beta\varphi}{\left\{ 1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)} \right\}^{\beta/2}} \quad (1.25)$$

где,
$$\varphi = \frac{\arctg \left[(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2}\pi\alpha \right]}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2}\pi\alpha} \quad (1.26)$$

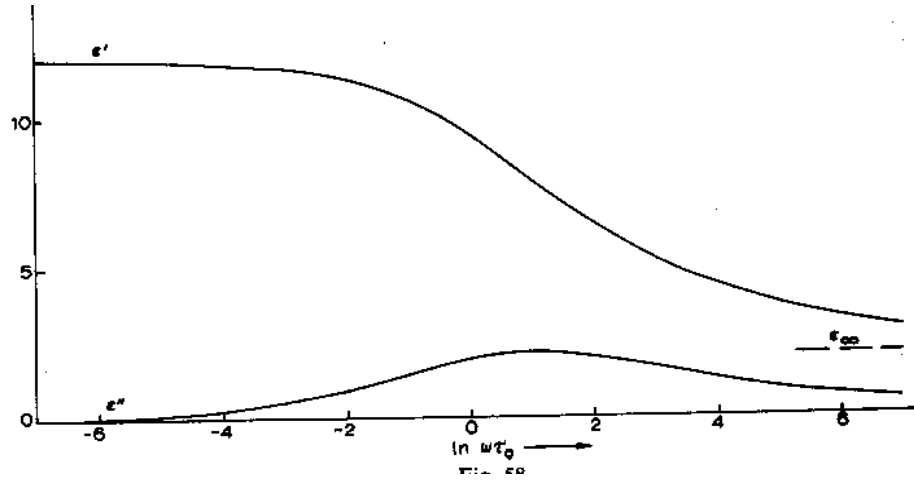


Рис. 1.4. Кривые дисперсии и потерь распределения Гавриляка – Негами

$$\left(\text{для } \alpha = \frac{1}{2} \text{ и } \beta = \frac{1}{3} \right)$$

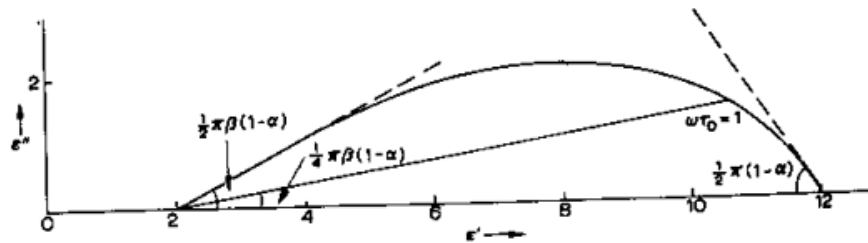


Рис. 1.5. График Коула – Коула для распределения Гавриляка – Негами

$$\left(\text{для } \alpha = \frac{1}{2} \text{ и } \beta = \frac{1}{3} \right)$$

1.4 Дисперсионные уравнения

Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' могут быть определены с использованием хорошо известного принципа суперпозиции напряженностей электрических полей.

Принцип суперпозиции позволяет исследовать изменения поляризации в зависимости от времени в тех случаях, когда напряженность электрического поля изменяется со временем по сложному закону.

Допустим, что в момент времени $t=0$ релаксационная поляризация равна $P(0)$. В момент $t=0$ отключается электрическое поле, и релаксационная поляризация начинает спадать, и в некоторый момент времени t она становится равной $P(t)$. Функция спада поляризации со временем определяется выражением

$$\phi(t) = \frac{\vec{R}(t)}{\vec{R}(0)}. \quad (1.26)$$

Целью диэлектрической радиоспектроскопии является определение точных количественных значений следующих величин:

а) среднего квадратичного значения сигнала шума электрической поляризации

$$\vec{P} = \langle P^2(t) \rangle^{1/2}, \quad (1.27)$$

б) среднее значение поляризации при тепловом равновесии равно нулю

$$\langle P(t) \rangle = 0; \quad (1.28)$$

в) нормализованной автокорреляционной функции, которая определяется следующим образом

$$\phi(t) = \frac{\langle \vec{R}(t) \vec{R}(0) \rangle}{\langle \vec{R}(0) \vec{R}(0) \rangle}. \quad (1.29)$$

$\Phi(t)$ также называется функцией отклика поляризации или функцией спада поляризации. При тепловом равновесии, однако, на сигнал, обусловленный флуктуациями поляризации жидкости, накладываются также

шумы измерительной аппаратуры. Таким образом, нельзя с достаточной точностью определить флуктуационную поляризацию образца вещества в равновесном состоянии.

Чтобы увеличить чувствительность измерения, на образец жидкости обычно действуют монохроматическим электрическим полем $E(f)$ с малой напряженностью:

$$\mu E_0 \ll kT$$

где E_0 — амплитуда.

С изменением частоты f поляризация $P(f)$ измеряется как функция частоты f и диэлектрические свойства жидкости выражаются комплексной электрической проницаемостью, определяемой равенством

$$\vec{P} = \epsilon' \vec{E} + i \epsilon'' \vec{E} \quad (1.30)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости $\epsilon'(f)$ представляет компоненту поляризации, изменяющуюся в фазе с полем $E(f)$, в то время как мнимая часть $\epsilon''(f)$ представляет собой вклад в $P(f)$ составляющей со сдвигом фаз $\pi/2$ относительно поля $E(f)$. Следовательно, использование комплексной диэлектрической проницаемости позволяет учитывать сдвиг фаз между поляризацией и полем, являющийся результатом молекулярного взаимодействия, которое не позволяет $P(f)$ синфазно следовать за $E(f)$.

Фазовый сдвиг между $P(f)$ и $E(f)$ означает, что электрическая энергия рассеивается в виде тепла внутри образца жидкости.

Если построить график зависимости $\epsilon''(f)$ от f то получим кривую, схожую с кривой поглощения. Как следует из флуктуационно-диссипационной теоремы действительная часть $\epsilon'(f)$ определяет дисперсионные характеристики вещества.

Вернемся к рассмотрению временной спектроскопии. Межмолекулярные силы проявляются в виде шумового сигнала поляризации и, таким образом, мы имеем нетривиальную диэлектрическую функцию спада.

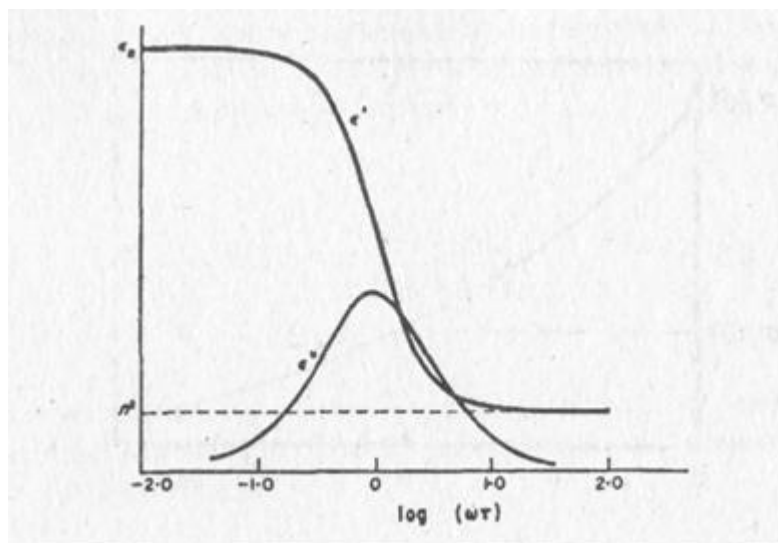


Рис. 1.6. Зависимости действительной части $\varepsilon'(f)$ и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты, где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, n — показатель преломления

Как следует из теории линейных систем, комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*(f)$ и автокорреляционная функция шумового сигнала поляризации $\Phi(t)$ связаны преобразованием Лапласа:

$$\begin{aligned} \varepsilon(f) &= \frac{1}{\varepsilon_0 E_s} \left[\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} e^{-2\pi f t} dt + 1 \right] \\ &= \frac{1}{\varepsilon_0 E_s} \left[\int_0^\infty \frac{dQ}{dt} e^{-2\pi f t} dt + 1 \right] \end{aligned} \quad (1.31)$$

где P_s , E_s , и $\varepsilon(0)$ — статические значения этих величин ($f \rightarrow 0$).

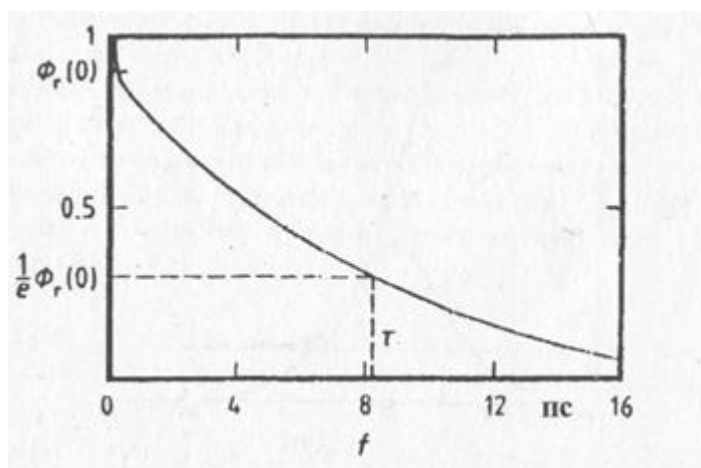


Рис. 1.7. Зависимость диэлектрической функции спада от времени

Зависимость функции спада от времени приведена на рис.1.7. Как видно из графика, автокорреляционная функция резко падает при малых значениях времени t . Такое поведение наблюдается для всех жидкостей. Это связано с тем, что механизм поляризации смещения дает слишком быстрый спад (<1 пс), который не может быть разрешен с помощью микроволновой спектроскопии и значение $\Phi(t)$ соответствует частоте 160 ГГц.

Медленно спадающая часть $\Phi_r(t)$ функции $\Phi(t)$ представляет релаксационные свойства вещества. Для многих полярных жидкостей при комнатной температуре функция $\Phi_r(t)$ может быть представлена экспоненциальной зависимостью

$$\Phi_r(t) = \Phi_r(0) e^{-t/\tau} \quad (1.32)$$

Время спада этой функции τ называется временем диэлектрической релаксации. При $t=\tau$ релаксационная поляризация уменьшается в e раз. Таким образом, τ есть время, необходимое, чтобы поляризация уменьшилась в e раз относительно первоначального значения.

Исходя из молекулярной модели жидкостей, желательно обсуждать макроскопический процесс релаксации поляризации в понятиях дипольного времени автокорреляции τ_c .

Однако не существует применимого в общем случае соотношения между временем спада функции $\Phi(t)$ и нормализованной дипольной

автокорреляционной функцией, определяемой соотношением

$$\chi''(\omega) = \frac{\langle \mu(t) \mu(0) \rangle}{\langle \mu^2 \rangle} \quad (1.33)$$

Сложность проблемы можно понять, используя в уравнении определение поляризации как полного диэлектрического момента в образце, отнесенного к объему образца:

$$P(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_v} \mu_i(t) \quad (1.34)$$

В этом уравнении N_v - число молекулярных диполей в объеме образца. Подстановка суммы (1.29) в уравнение (1.34) указывает на два, по существу, различных вклада в $P(t)$: результат взаимодействия между идентичными "собственными" дипольными моментами и между "различными" дипольными моментами. Следовательно, помимо дипольной автокорреляционной функции также присутствует функция взаимной корреляции

$$\chi''(\omega) = \frac{\langle \mu_i(t) \mu_j(0) \rangle_{i \neq j}}{\langle \mu^2 \rangle} \quad (1.35)$$

которая может оказывать влияние на $\Phi(t)$. Таким образом, это следует иметь в виду, когда макроскопически измеренное время релаксации интерпретируется как молекулярное автокорреляционное время релаксации. Показано, однако, что в случае воды

$$\tau_\mu \approx \tau \quad (1.36)$$

При этих условиях τ_μ относится к слабо меняющейся части автокорреляционной функции.

Связь между электрической индукцией и напряженностью электрического поля в случае сдвига фаз приводит к следующему выражению для комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (1.37)$$

где ε_∞ - предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ε - предельная низкочастотная диэлектрическая проницаемость; ω — круговая частота; τ — макроскопическое время релаксации

Глава II

Методы измерения диэлектрических параметров

2.1 Диэлектрические измерения в постоянных и переменных полях

К диэлектрическим измерениям относятся измерения диэлектрической проницаемости ε в постоянных и переменных полях, диэлектрических потерь, электрической прочности.

В случае твёрдых диэлектриков диэлектрические измерения часто сводятся к измерению ёмкости C плоского электрического конденсатора, между пластинами которого помещён исследуемый диэлектрик. По формуле

$$\varepsilon = \frac{kd}{S} C, \quad (2.1)$$

где d - толщина диэлектрического образца, S - площадь его боковой грани, k – коэффициент пропорциональности) находят диэлектрическую проницаемость ε . В случае жидкостей и газов измеряют ёмкость системы электродов в вакууме (C_0) и в данном веществе (C_ε), а затем определяют ε из соотношения:

$$\varepsilon = C_\varepsilon / C_0. \quad (2.2)$$

Методы измерения ёмкости и диэлектрических потерь различны для разных частот электрического поля. В постоянном поле и при низких частотах (десятые доли $\Gamma\text{ц}$) ёмкость, как правило, определяют путём измерений зарядного или разрядного токов конденсатора с помощью баллистического гальванометра (рис. 6).

В области частот от десятых $\Gamma\text{ц}$ до $10^7 \Gamma\text{ц}$, помимо C , существенно измерение диэлектрических потерь, мерой которых является тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$. C и $\text{tg}\delta$ измеряют с помощью мостовых схем, в частности мостов Шеринга [16].

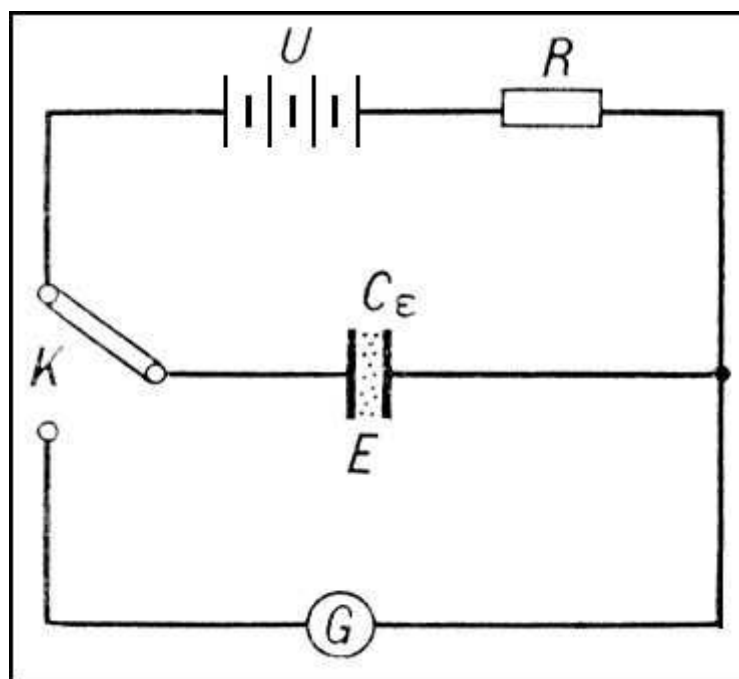


Рис. 2.1. Измерения диэлектрической проницаемости при помощи баллистического гальванометра G [10].

В высокочастотной области (от 10^5 до 10^8 Гц) для измерения ёмкости C_ϵ и диэлектрической проницаемости ϵ применяют главным образом резонансные методы (рис. 2.2).

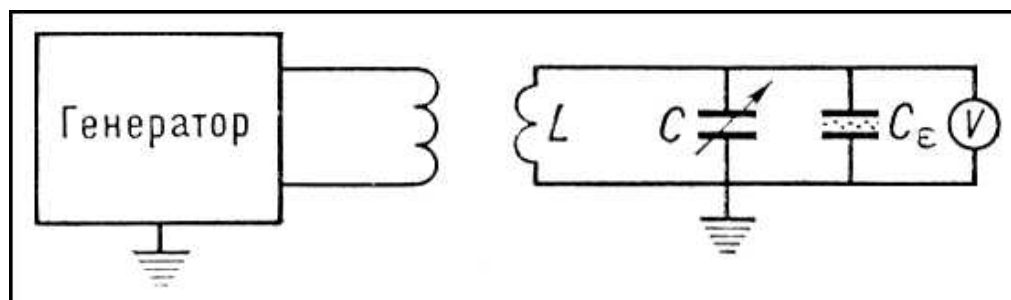


Рис. 2.2. Измерения ёмкости C_\square и диэлектрической проницаемости ϵ резонансным методом [11].

Катушка индуктивности L и образцовый конденсатор C образуют замкнутый контур, слабо связанный с генератором переменного тока [16].

Колебательный контур, содержащий образцовый конденсатор, настраивается в резонанс, и определяется соответствующая резонансу величина ёмкости C' . Затем параллельно образцовому конденсатору присоединяют конденсатор с диэлектриком C_ϵ , и контур снова настраивается в резонанс. Во

втором случае ёмкость C'' образцового конденсатора будет меньше. Ёмкость конденсатора, заполненного диэлектриком C_ε , определяется по формуле:

$$C_\varepsilon = C' - C \quad ". \quad (2.3)$$

Различные резонансные методы отличаются друг от друга по способу определения $\operatorname{tg} \delta$. В методе замещения диэлектрик заменяется эквивалентной схемой, состоящей из ёмкости и сопротивления. Подбирается такое сопротивление R , которое, будучи включено последовательно или параллельно образцовому конденсатору C , ёмкость которого берётся равной ёмкости диэлектрика C_ε , даёт такой же резонансный ток в контуре, как и образец диэлектрика. Метод расстройки контура основан на том, что ширина резонансной кривой контура определяется его добротностью Q , связанной с тангенсом угла потерь диэлектрика соотношением:

$$\operatorname{tg} \delta = 1/Q. \quad (2.4)$$

Ёмкость и диэлектрические потери определяют также методом куметра [16]. В данной области частот можно применять также метод биений.

В области сверхвысоких частот (от 10^8 до 10^{11} Гц) диэлектрические измерения основаны на использовании объёмных резонаторов и радиоволноводов, а также на закономерностях распространения электромагнитных волн в свободном пространстве. В случае газообразных диэлектриков измеряют резонансную частоту ω_0 и добротность Q_0 объёмного резонатора (рис. 2.3), когда в нём создан вакуум, и те же величины ω_ε и Q_ε , когда он целиком заполнен диэлектриком [16]. При этом имеют место соотношения:

$$\varepsilon = \left(\frac{\omega_0}{\omega_\varepsilon} \right)^2, \quad (2.5)$$

$$\operatorname{tg} \delta \approx \frac{1}{Q_\varepsilon} - \frac{1}{Q_0}. \quad (2.6)$$

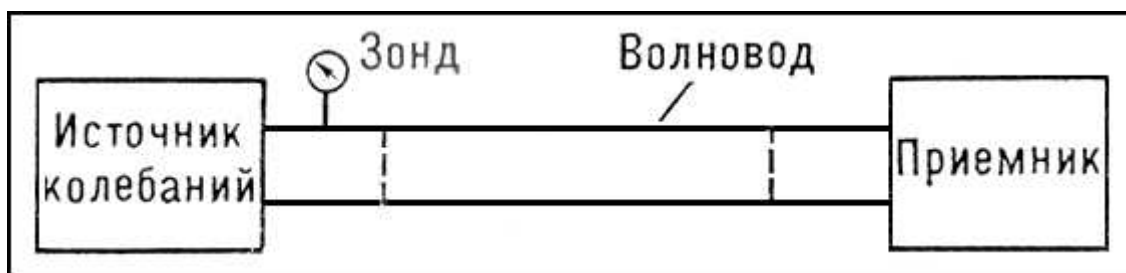


Рис. 2.3 Волноводные установки для измерения ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ газов.

В случае жидких и твёрдых диэлектриков, если они целиком заполняют резонатор, получаются гораздо большие изменения резонансной частоты и добротности. Кроме того, если диэлектрические потери велики, то добротность резонатора становится весьма малой величиной. Это нарушает справедливость формул (2.3) и (2.4). Поэтому применяют частичное заполнение резонатора диэлектриком, чаще всего имеющим форму диска или стержня.

Другой метод диэлектрических измерений в области СВЧ состоит в том, что в радиоволноводе устанавливаются бегущая или стоячая электромагнитные волны [16]. Для волновода, заполненного диэлектриком, длина волны λ_ϵ равна:

$$\lambda_\epsilon = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{кр}}\right)^2}}, \quad (2.7)$$

где λ_0 — длина волны в свободном пространстве, $\lambda_{кр}$ — критическая (предельная) длина волны, зависящая от типа волн и размеров поперечного сечения волновода. Из формулы (2.5) можно определять ϵ . При введении диэлектрика в волновод изменяются условия распространения волн и происходит поглощение энергии электромагнитного поля. Это позволяет определить $\operatorname{tg}\delta$.

Существуют два основных метода измерения ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ с помощью волновода. Первый основан на наблюдении картины стоячих волн в волноводе, нагружённом известным сопротивлением. Второй — на наблюдении поглощения волн, проходящих через диэлектрик. В случае газов, которые

имеют $\varepsilon \approx 1$ и малые диэлектрические потери, ε и $\operatorname{tg} \delta$ определяют с помощью установки, схематически изображённой на рис. 8. В среднем участке волновода, отгороженном слюдяными окнами, создаётся вакуум, а затем туда вводится газ. При этом в согласии с формулой (2.5) длина волны уменьшается и положение минимумов стоячей волны смещается. Диэлектрические измерения жидкостей и твёрдых тел, имеющих $\varepsilon \neq 1$, осложняются отражением волн на границе воздух — диэлектрик. В этих условиях наблюдают картину стоячих волн на входе заполненного диэлектриком волновода с помощью измерительной линии. В области миллиметровых, инфракрасных и световых волн измеряют коэффициент отражения или преломления и коэффициент поглощения диэлектрика, откуда находят ε и $\operatorname{tg} \delta$.

Измерения электрической прочности $E_{\text{пр}}$ основаны на измерении напряжения $V_{\text{пр}}$, которое соответствует наступлению диэлектрического пробоя:

$$E_{\text{пр}} = V_{\text{пр}} / d, \quad (2.8)$$

где d — расстояние между электродами.

Все выше описанные способы измерения диэлектрической проницаемости относятся к так называемым частотным методам, суть которых заключается в изучении отклика исследуемой системы на гармонический синусоидальный сигнал. Недостатком этих методов является трудоемкость проведения измерений, для того чтобы перекрыть широкий частотный диапазон требуется несколько установок, длительное время проведения измерений. Практически отсутствует возможность автоматизации проведения эксперимента.

2.2 Широкополосная методика измерения диэлектрической проницаемости

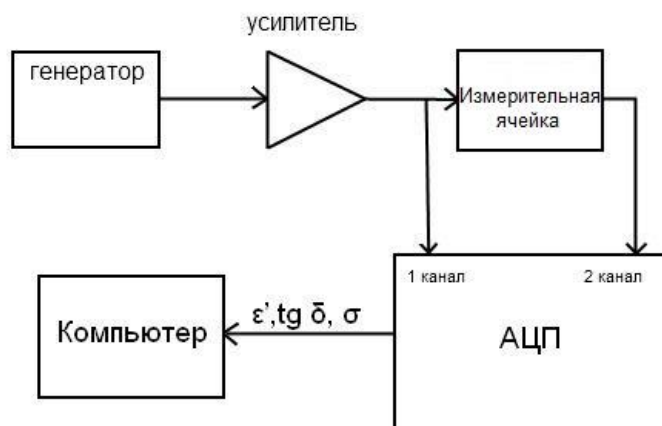


Рис. 2.4 Блок-схема, описывающая широкополосную методику измерения диэлектрической проницаемости.

На рис. 2.4 показана блок-схема, описывающая широкополосную методику измерения диэлектрической проницаемости. Сигнал с широкополосного генератора через буферный усилитель подается на измерительную ячейку (ИЯ) представляющую собой плоскостной измерительный конденсатор с исследуемым диэлектриком, помещенным между обкладками. Необходимо измерить переменное напряжение, падающее на ИЯ и напряжение пропорциональное току прошедшего через неё, для того, чтобы по изменению амплитуды и фазы рассчитать диэлектрическую проницаемость [10]. Для регистрации падающего и прошедшего через ИЯ напряжения служит двухканальное АЦП.

2.3 Расчет диэлектрической проницаемости

При измерении диэлектрической проницаемости напряжение U_0 с фиксированной частотой $\omega/2\pi$ прикладывается к измерительной ячейке, которая содержит образец изучаемого материала. Напряжение U_0 вызывает ток I_0 на той же частоте в измерительной ячейке. Сдвиг фаз между током и напряжением будет описываться фазовым углом φ .

Соотношение между V_I , I_I и фазовым углом φ определяется электромагнитными свойствами материала образца и его геометрией. Для удобства расчета и представления формул удобно использовать комплексное представление

$$v(t) = V_I \cos(\omega t) = \operatorname{Re}(V^* \exp(i\omega t)), \quad (2.9)$$

$$i(t) = I_I \cos(\omega t + \varphi) = \operatorname{Re}(I^* \exp(i\omega t)), \quad (2.10)$$

где

$$V^* = V' + iV'', V' = V_I, V'' = 0, \quad (2.11)$$

$$I^* = I' + iI'', I' = I_I \cos(\varphi), I'' = I_I \sin(\varphi). \quad (2.12)$$

В приближении теории линейного отклика импеданс образца

$$Z^* = V^* / I^* \quad (2.13)$$

зависит от свойств материала и геометрии образца, но не от напряжения V^* . Если вместо Z^* подставлять импеданс эквивалентной измерительной цепи, то можно рассчитать диэлектрическую проницаемость искомого диэлектрика.

Представим измерительную ячейку в виде конденсатора с круглыми электродами заполненного изучаемым образцом. [11]

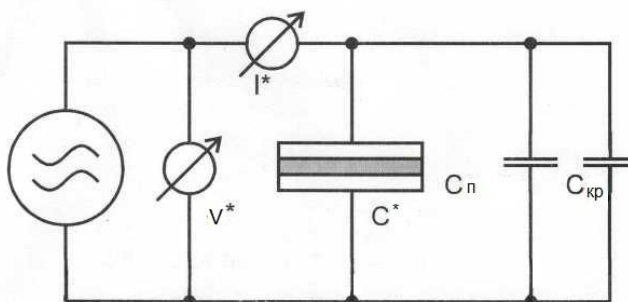


Рис. 2.5 Эквивалентная схема измерительной цепи.

$C_{\text{п}}$ – это паразитная емкость, вызванная ёмкостью подводящих проводов её необходимо учитывать при калибровочных измерениях.

$C_{\text{кр}}$ – это емкость вызванная краевыми эффектами на границе обкладок конденсатора, ее так же необходимо учитывать при калибровке.

Импеданс измерительной цепи:

$$Z^* = -\frac{i}{\omega C^*} \quad (2.14)$$

Ёмкость измерительного конденсатора равна:

$$C^* = -i \frac{I^*}{\omega V^*} - C_{кр} - C_n \quad (2.15)$$

Относительная диэлектрическая проницаемость вещества, введенного в электрическое поле конденсатора

$$\varepsilon = \frac{C^*}{C_0} \quad (2.16)$$

где C_0 ёмкость измерительного конденсатора без образца.

2.4 Анализ погрешностей

Анализ погрешности показывает, что наиболее существенно на точность диэлектрической проницаемости ε , сказывается погрешность определения ёмкости пустой измерительной ячейки, которая в свою очередь обусловлена погрешностями в измерении геометрических размеров ячейки и краевыми эффектами [26]. Вследствие наличия краевых полей ёмкость пустой ячейки можно определить по следующей формуле:

$$C_0 = C'_0 \left(1 + \frac{4d}{\pi a} \ln \frac{b-a}{d} \right) \quad (2.17)$$

где b и a – радиусы внешнего и внутреннего проводников, d – высота измерительной ячейки, $C'_0 = \varepsilon_0 \pi a^2 / d$ – ёмкость пустой ячейки без учета краевых полей, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м. Если измерительная ячейка заполнена диэлектриком с комплексной проницаемостью $\varepsilon \gg 1$, то краевые эффекты будут выражены

гораздо слабее, чем для пустой измерительной ячейки, а выражение для ёмкости измерительной ячейки с образцом будет иметь следующий вид:

$$C = \varepsilon' C'_0 + C'_0 \left(\frac{d}{\pi a} \ln \left| \frac{b}{b-a} \right| \right) d \quad (2.18)$$

Из соотношения (5) можно рассчитать C'_0 , при которой вклад краевых полей для конкретного ε' будет минимальным. Кроме того, следует отметить, что большие значения ёмкости C_0 дают меньшую погрешность в определении ε' на низких частотах, а маленькие – на высоких. Погрешность в определении ε для нашей установки составляет 5-6%.

Глава III

Исследование структуры водно-спиртовых смесей методом диэлектрической спектроскопии

3.1 Постановка задачи

Из выше приведенного обзора вытекает, что наличие молекул спирта в воде изменяет структуру сетки водородных связей. В ряде работ [15,16,17,27] исследовались водно-спиртовые растворы методом рентгеновского рассеяния, калориметрии, а также диэлектрической спектроскопии. В этих работах приводятся фазовые диаграммы некоторых растворов [14], данные о молекулярной структуре [17] и зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. В работе [15] говорится, что структура раствора сохраняется, если его быстро заморозить, данные были получены методом рентгеновской дифракции для различных водно-спиртовых смесей (метанол, этанол, пропанол) при температуре -30 С. В этих работах дается информация только для некоторых концентрации спирта и некоторых температур. Отсюда вытекает задача исследовать структуру водно-этанольных смесей в широком диапазоне температур и концентраций.

Для выполнения поставленной задачи были приготовлены растворы вода-этанол с концентрацией этанола 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% (объемного содержания спирта). Образцы готовились в лаборатории биофизической химии наносистем КИББ КазНЦ РАН, смешивались бидистиллированная вода и абсолютизированный спирт. Измерение диэлектрических спектров проводились в лаборатории диэлектрической спектроскопии ФЦКП ФХИ на диэлектрическом спектрометре NOVOCONTROL BDS CONCEPT 80.

3.2. Экспериментальная установка



Рис. 3.1 Измерительный комплекс NOVOCONTROL BDS CONCEPT 80

Измерительный комплекс NOVOCONTROL BDS CONCEPT 80, предназначен для регистрации диэлектрических спектров твердых, жидких, сыпучих диэлектрических материалов. Измерительная система позволяет проводить автоматизированные высокоточные измерения комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\omega)$, тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$, комплексной проводимости $G(\omega)$ в широком диапазоне частот $10^6 \text{ Hz} \div 3 \cdot 10^9 \text{ Hz}$ (высокочастотный блок), температур $-160^\circ\text{C} \div +400^\circ\text{C}$.

Погрешности в определении диэлектрических параметров для установки составляют 2-3% по ϵ' и 3-5% по ϵ'' в указанном частотном диапазоне. Измерительная система позволяет проводить комплексное исследование физико-химических свойств новых материалов (наноструктур, мезокластеров, гетероструктур и т.д.) по их диэлектрическим спектрам с высоким разрешением по частоте.

Измерительный комплекс представляет собой комбинацию базовых блоков, низкочастотного и высокочастотного обеспечивающих последовательную работу всего комплекса применительно к исследуемому образцу.

Принципиальная схема измерения электрических свойств исследуемого образца представлена на рис. 3.1.

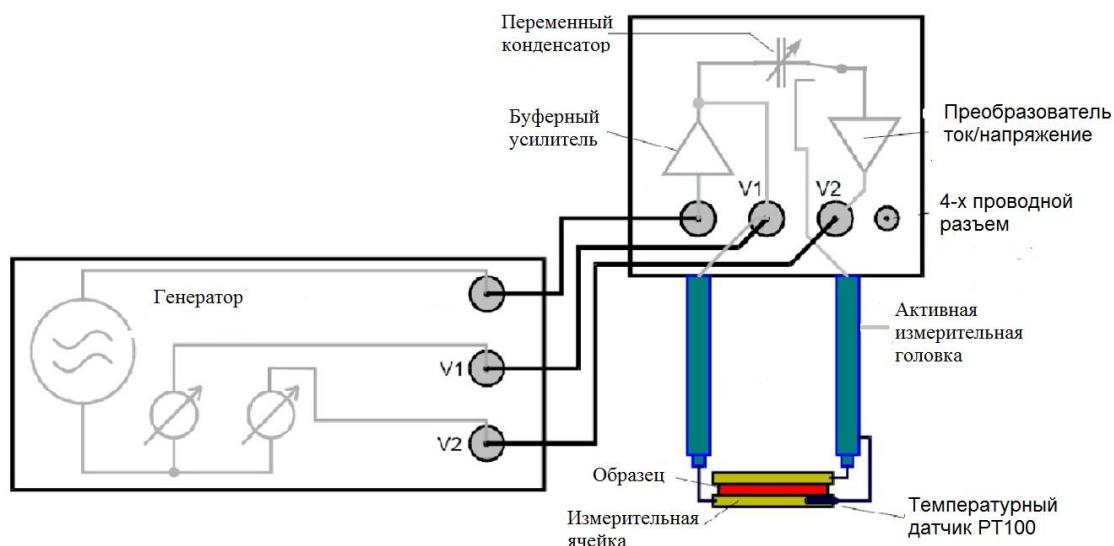


Рис. 3.2 Функциональная схема измерительной установки

Сигнал $V(t)$ с генератора подается на буферный усилитель. Буферный усилитель служит для развязки измерительной цепи и генератора [6]. Сигнал $V_1(t)$ с буферного усилителя подается на измерительную ячейку, представляющую собой плоскопараллельный измерительный конденсатор с исследуемым диэлектриком, помещенным между обкладками. Необходимо измерить переменное напряжение на измерительной ячейке и ток через неё, чтобы рассчитать диэлектрическую проницаемость образца. Переменный конденсатор служит для проведения калибровки.

3.3 Результаты исследования

В результате работы были измерены диэлектрические спектры для водно-этанольных смесей с концентрацией этанола 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70% в диапазоне температур от -138С до +20С.

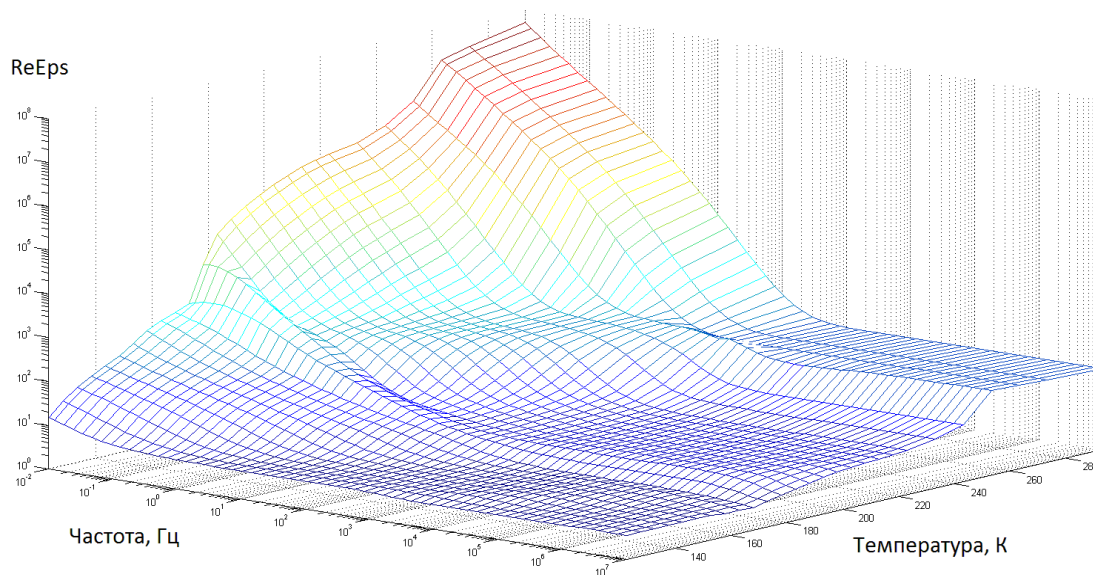


Рис. 3.3. Реальная часть диэлектрического спектра смесей вода-этанол, 20 % этанола.

На рис. 3.3 показана реальная часть диэлектрического спектра смеси вода-этанол с концентрацией 20% этанола в температурном диапазоне от -138С до +20С.

Смесь замерзает при температуре 253 К, на спектре это проявляется в виде «ступеньки» и сопровождается резким уменьшением проводимости.

В ряде работ [18,19,20] приводятся фазовые диаграммы для изучения свойств водно-спиртовых смесей (вода-этанол, вода-метанол, вода – пропанол), эти диаграммы получены с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии.

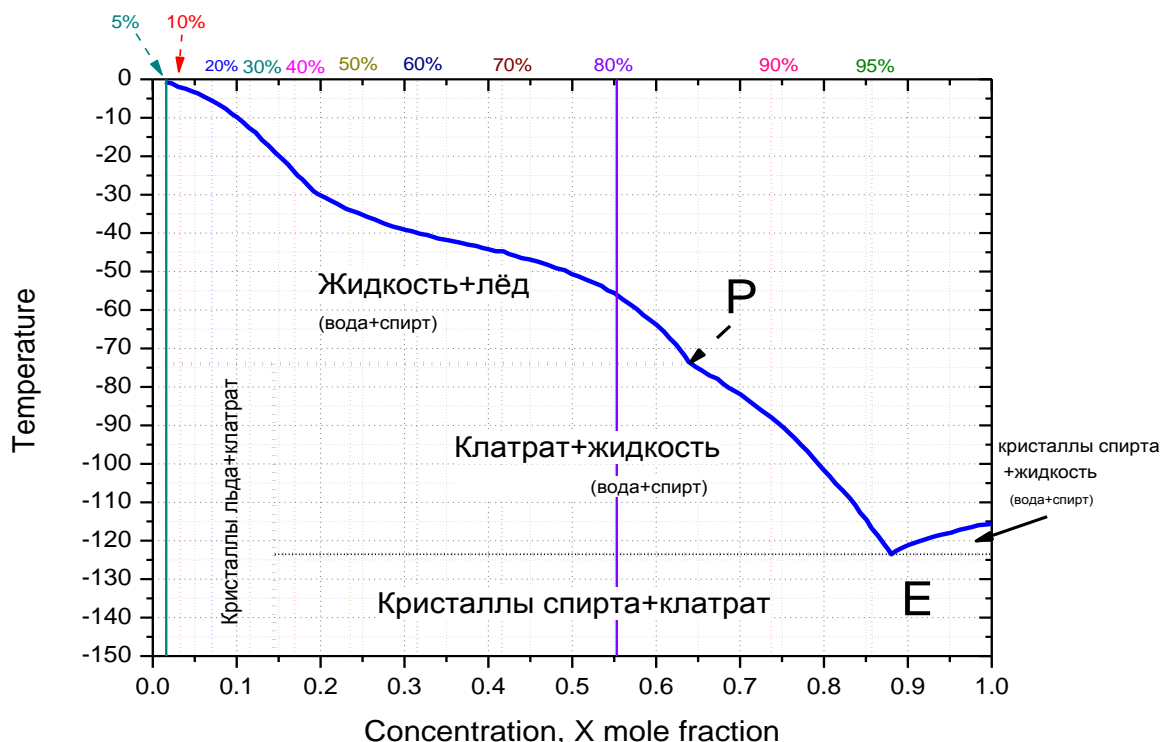


Рис. 3.4 Фазовая диаграмма смеси этанол-вода. Р - перитектическое равновесие, Е-эвтектическое равновесие

На рис. 3.4 показана фазовая диаграмма двойной системы вода-этанол [21]. Символом Е обозначена эвтектическое равновесие. Эвтектическому равновесию соответствует горизонталь, где жидкая фаза кристаллизуется с образованием компонент отличающихся типом химической связи или строением и размерами атомов. Термин эвтектический означает «хорошо, легко плавящийся», эвтектический сплав или эвтектика – это легкоплавкий сплав с самой низкой температурой кристаллизации (плавления) в рассматриваемой системе [22].

Символом Р обозначена перитектическое равновесие. Перитектическое равновесие — это равновесие жидкости с ранее выпавшими кристаллами одной фазы и кристаллами другой фазы, которые образуются вокруг кристаллов исходной фазы.

Фазовая диаграмма дает информацию о процессах образования твердых фаз из жидкого раствора. Известно, что в водно-спиртовых смесях образуются клатратные соединения. Клатрат - это соединения включения. Молекулы

«хозяина» образуют пространственный каркас, а молекулы «гостя» располагаются в полостях каркаса. Клатратные соединения образуются в диапазоне температур от -124°C до -73°C . На сегодняшний день не ясно как между собой соотносятся структура клатратов и структура раствора, поэтому мы будем рассматривать релаксационные свойства исследуемых растворов от точки «ликвидуса» до температуры перитектического равновесия.

3.4. Аппроксимация экспериментальных данных

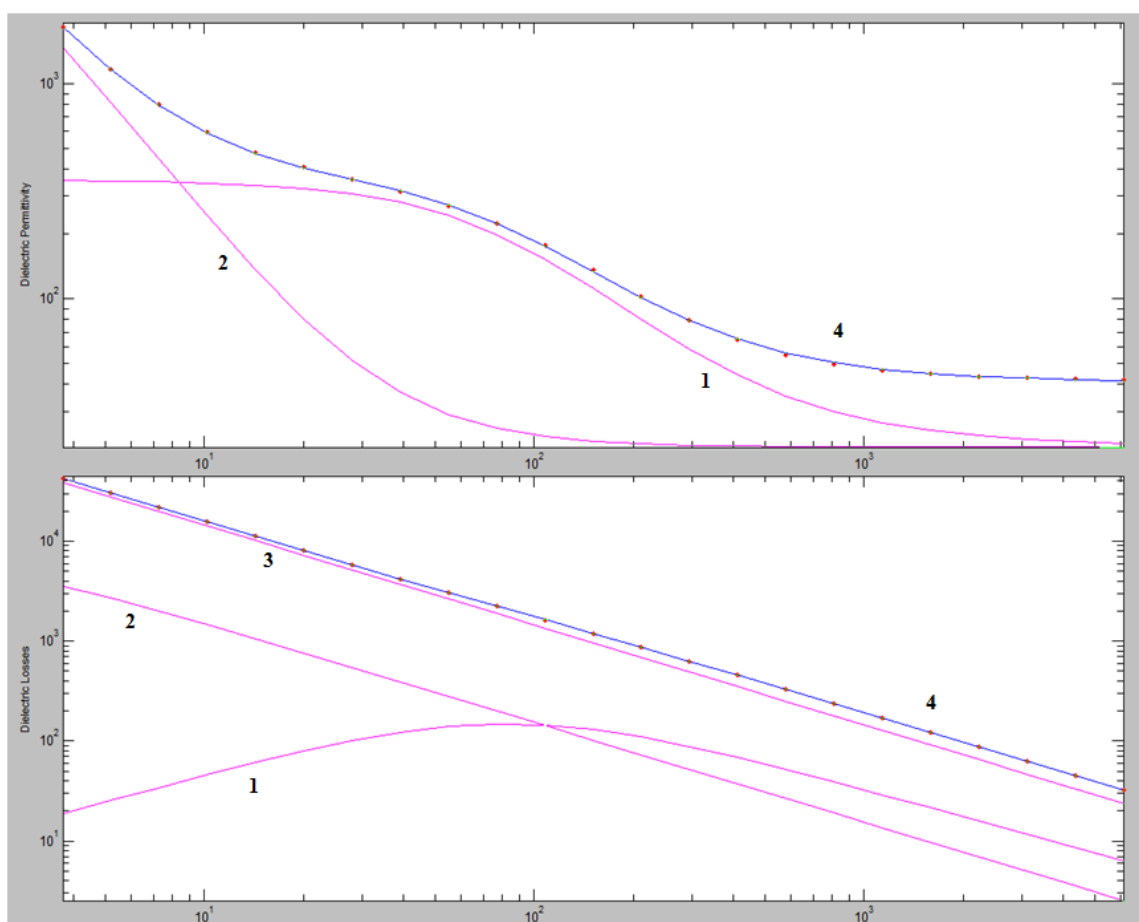


Рис. 3.5 Реальная и мнимая части диэлектрического спектра смеси вода-этанол (70 % этанола) при температуре -51°C . Точками показан диэлектрический спектр, 1 - релаксационный процесс, 2 - процесс ответственный за приэлектродную поляризацию, 3 сквозная проводимость, 4 суммарная аппроксимирующая кривая.

На рис. 3.5 точками показан участок диэлектрического спектра для образца с содержанием этанола 70%. Измеренные диэлектрические спектры

обрабатывались программой WinFit в которой рассчитывались времена диэлектрической релаксации исследуемых растворов. Для процедуры аппроксимации использовалось распределение Гаврильяка-Негами с добавкой Джоншера и учетом сквозной проводимости [8]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau)^\alpha} + B\omega^{n-1} + \frac{\sigma_0}{i\omega\varepsilon_0}, \quad (3.1)$$

где $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ реальная и мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости; i – мнимая единица; ε_∞ высокочастотный предел диэлектрической проницаемости; ω – циклическая частота, $\Delta\varepsilon$, τ , α амплитуда диэлектрической дисперсии, время релаксации, параметр уширения диэлектрического спектра, соответственно; B – амплитуда поправки Джоншера; $0 < n \leq 1$ степенной параметр Джоншера; σ_0 – сквозная проводимость; $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – диэлектрическая проницаемость вакуума.

В результате проведения процедуры аппроксимации были рассчитаны времена диэлектрической релаксации для всех исследуемых образцов, данные приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Времена релаксации для растворов с концентрацией этанола 5%, 10%, 20%, 30%, 40% 50%, 60%, 70%.

5%	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	1000/T, К
					0,00491			4,97141
0,02723		0,02278			0,00227	0,00299	0,00454	4,82742
0,01901	0,00848	0,02168	0,02578	0,00165	0,00195	0,00221	0,00323	4,75851
0,01584	0,00629	0,01419	0,01418	0,00155	0,00197	0,00175	0,00247	4,69153
0,01242	0,00577	0,01295	0,01097	0,00151	0,00185	0,0014	0,0022	4,62642
0,00988	0,00379	0,00748	0,01457	0,00146	0,00169	0,00133	0,00203	4,56308

0,00801	0,00294	0,00889	0,00906	0,00143	0,00169	0,00111	0,00192	4,50146
0,00618	0,00226	0,00663	0,00802	0,00137	0,00162	0,001	0,00176	4,44148
0,00445	0,00172	0,00398	0,007	0,00135	0,00158	8,65521 E-4	0,00168	4,38308
0,00361	0,00143	0,00308	0,00761	0,00132	0,00146	7,25016 E-4		4,3262
0,00288	0,00117	0,00219	0,00402	0,00119	0,00119			4,27077
0,00207	9,84586 E-4	0,00163	0,00508	0,00101	9,94E- 04	0,00299		4,21674
0,00141	7,58076 E-4	0,00129	0,0031	8,8784E -4	7,38E- 04	0,00221		4,16406
0,00116	6,64881 E-4	0,00107	0,00279	7,61216 E-4	5,90E- 04	0,00175		4,11269
0,00088	0,00044	0,00071	0,00175	6,55958 E-4	4,60E- 04	0,0014		4,06256
0,00066	3,42962 E-4	6,15234 E-4	9,35E- 04	5,60601 E-4		0,00133		4,01365
0,00041	2,2859E -4	4,57813 E-4	5,63E- 04	4,91137 E-4		0,00111		3,96589
2,75332 E-4	1,60419 E-4	2,79206 E-4	3,36E- 04			0,001		3,91926
1,88229 E-4	1,17973 E-4	2,07053 E-4	2,29E- 04			8,65521 E-4		3,87372
1,33008 E-4	8,3456E -5	1,32608 E-4	1,62E- 04			7,25016 E-4		3,82922
9,55545 E-5	6,49337 E-5	9,3764E -5	9,94E- 05			--		3,78573

6,97921 E-5	5,17059 E-5	6,15161 E-5	7,24E- 05	-		0,00299		3,74322
5,01394 E-5	3,99426 E-5	0,02278	4,84E- 05			0,00221		3,70165

По результатам, приведенным в таблице 3.1 построены зависимости времени релаксации от обратной температуры ($1/K$).

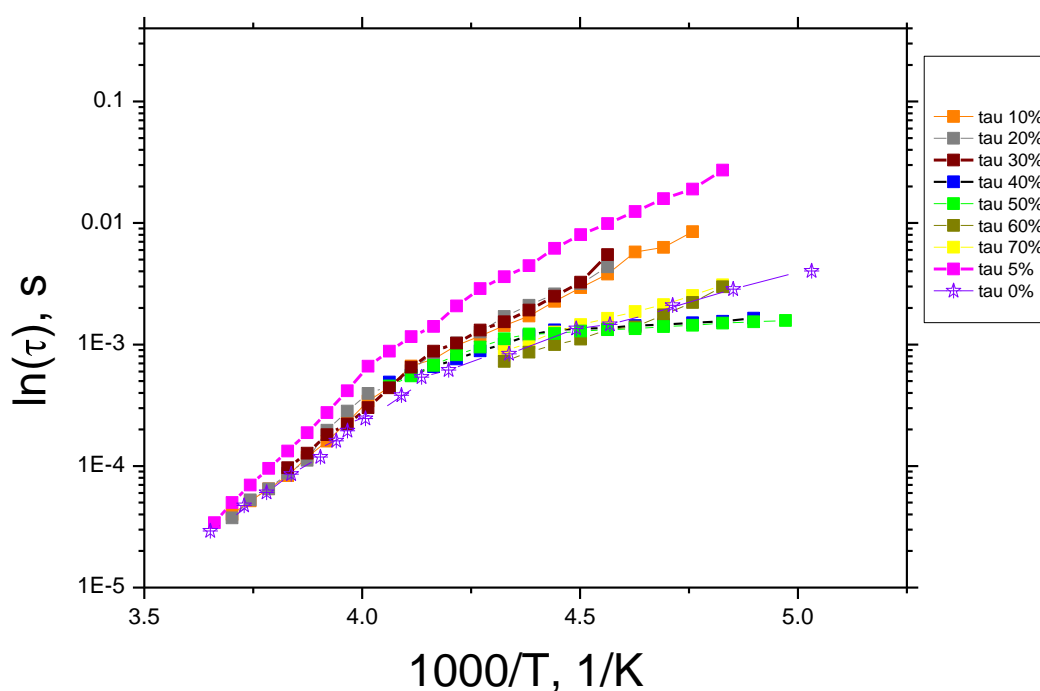


Рис. 3.6 Зависимость времени диэлектрической релаксации для растворов вода-этанол от обратной температуры.

На рис. 3.6 показана зависимость времени диэлектрической релаксации для растворов вода-этанол от обратной температуры. Все зависимости на рис.3.6. имеют излом (кроссовер) [23], он указывает, что в этом месте происходит смена механизма диэлектрической релаксации. Обозначим участки до и после кроссовера символами I и II. Для расчета энергии активации применим активационную модель Аррениуса [24].

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right), \quad (3.2)$$

где τ – время диэлектрической релаксации, Ea – энергия активации процесса диэлектрической релаксации, R – газовая постоянная, T – температура, τ_0 – постоянная, которая по порядку величины $\sim 10^{-13}$ с совпадает с периодом вращательных колебаний диполя.

Рассчитанные значения энергии активации, указаны в таблице 3.2

Таблица 3.2. рассчитанные значения энергии активации для образцов растворов вода-этанол.

Образец	E_a кДж/моль, Область I	E_a кДж/моль, Область II
5%	68.1	36.7
10%	59	34,1
20%	59	34,1
30%	59	34,1
40%	25.5	5
50%	25.5	5
60%	21.6	-
70%	21.6	-

3.5 Обсуждение результатов.

Проведем сравнение полученных результатов в рамках ранее полученной модели, разработанной для диэлектрической релаксации льда [25].

Носителями заряда во льду являются неупорядоченные протоны, то есть лед является протонным полупроводником. Перескоки протонов создают в структуре льда дефекты двух типов: ионные и ориентационные (рис. 3.5). В первом случае перескок протона происходит вдоль водородной связи от одной молекулы H_2O к другой (рис. 3.7, а), в результате чего образуется пара ионных

дефектов H_3O^+ и OH^- , а во втором — на соседнюю водородную связь в одной молекуле H_2O (рис. 3.7, б), в результате чего возникает пара ориентационных дефектов Бьеррума, получивших название L- и D-дефектов (от нем. leer — пустой и doppelt — двойной). Формально такой перескок можно рассматривать как поворот молекулы H_2O на 120° .

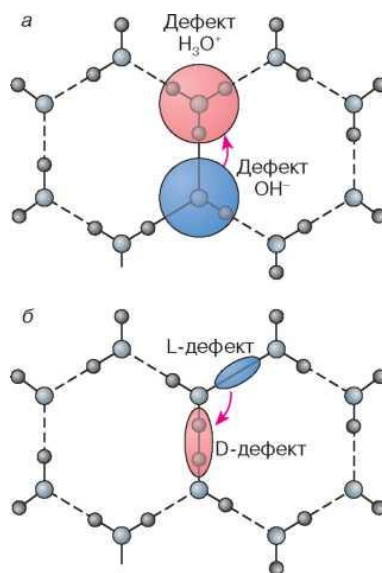


Рис. 3.7 Схема образования дефектов в протонной подсистеме льда [19].

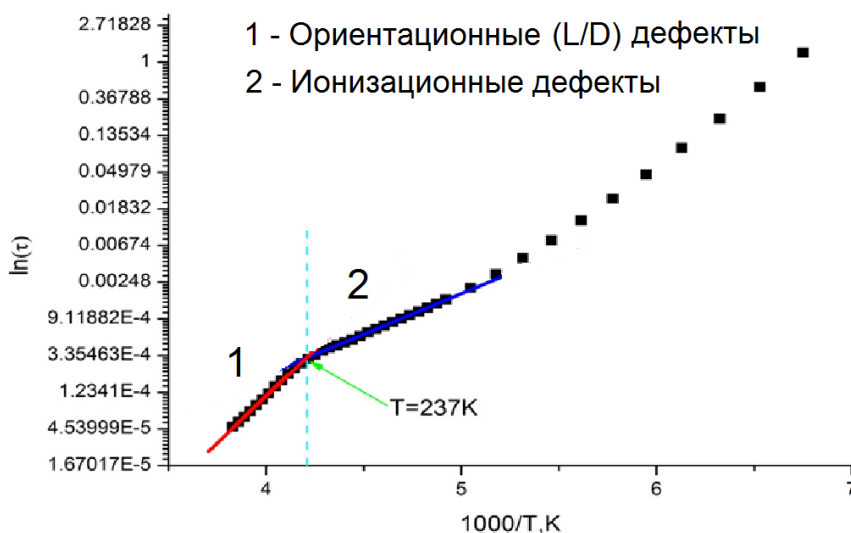


Рис. 3.8 Зависимость натурального логарифма времени диэлектрической релаксации для льда от обратной температуры [25].

В работе [32] исследовались механизмы диэлектрической релаксации гексагонального льда. Показано, что зависимость времени релаксации от

обратной температуры имеет кроссовер при температуре 237К (см. рис. 3.8.). Авторы делают заключение, что в точке кроссовера происходит смена механизма релаксации льда. Чтобы охарактеризовать эти механизмы производится расчет энергии активации процессов, обозначенных символами 1 и 2.

$$U_1=42,36 \text{ кДж/моль}$$

$$U_2=18,45 \text{ кДж/моль}$$

Изменение энергии активации с уменьшением температуры соответствует переходу механизма релаксации от преимущественного движения ориентационных дефектов к преобладающему движению ионизационных дефектов [18].

При температуре выше $T=237\text{К}$ преобладающим механизмом релаксации обладают ориентационные дефекты. При температуре ниже $T=273\text{ К}$ основную роль в диэлектрической релаксации играют ионизационные дефекты [18].

Ниже температуры $T=200\text{ К}$ зависимость $\ln \tau(1000/T(K))$ имеет нелинейный характер что, по-видимому соответствует переходу фазового состояния льда в аморфную фазу.

Сравним результаты, полученные для льда с результатами, полученными для водно-спиртовых смесей.

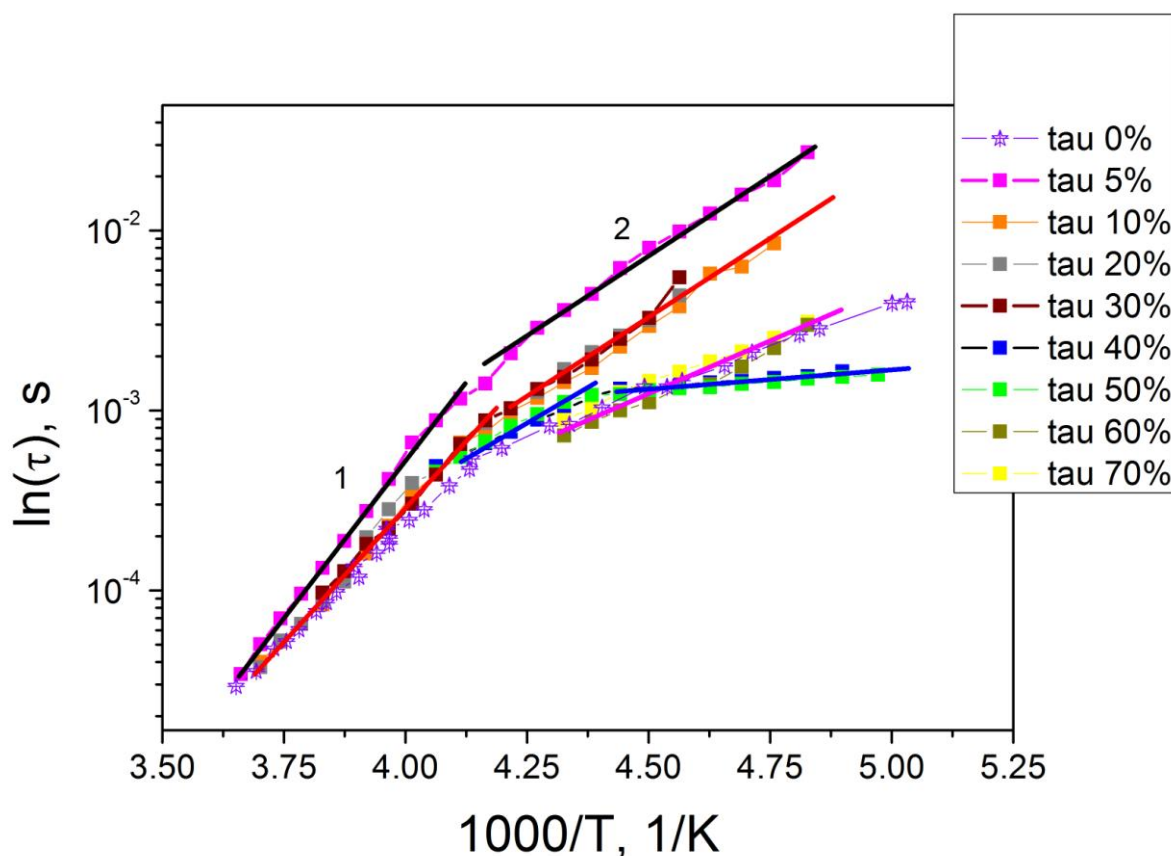


Рис. 3.9 Зависимость времени диэлектрической релаксации для растворов вода-этанол и льда от обратной температуры.

Из рис. 3.9 видно, что зависимости $\ln \tau (1000/T)$ полученные для водно-спиртовых смесей имеют характер сходный со льдом, в области температур 230-240 К наблюдается кроссовер. В водно-спиртовых смесях, как и в воде, образуется сетка водородных связей, поэтому механизмы диэлектрической релаксации в этих смесях зависят от структуры сетки водородных связей. Как указывалось, выше, молекулы спирта при растворении в воде меняют структуру сетки водородных связей.

В работах [15,16,17,27] показано, что существуют характерные области концентраций этанола, при которых проявляется микрофазное расслоение системы спирт-вода, диапазон этих областей составляет 0-10%, 10-40%, 40-95% объемных долей спирта в воде. Малые добавки спирта в интервале (0 – 10% этанола) возмущают структуру чистой воды, существует достаточно молекул воды, образующих непрерывную трехмерную сетку водородных связей и не

связанных со спиртом. В интервале (10 – 40%) вода связана со спиртом, что приводит к водно-спиртовым комплексам. При (40 - 95%) молекулы этанола образуют свою отличную от воды сетку водородных связей.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют, структура водно-спиртового раствора ведет себя принципиально различным образом в области малых и больших концентраций спирта и может быть объяснена на основе существующих представлений о микрофазном расслоении смешанного водно-спиртового растворителя. Если принять за основу эти качественные рассуждения, то эти структурные особенности должны отражаться на динамике диэлектрической релаксации.

Рассмотрим кривую $\text{Ln}\tau$ ($1000/T$) для концентрации 5% этанола, она отличается поведением от остальных зависимостей, области 1 и 2 имеют наибольшее значение энергий активации $\Delta E_1=68$ кДж/моль и $\Delta E_2=36.7$ кДж/моль, соответственно. Можно предположить следующие механизмы релаксации, в области 1 механизм соответствует движению ориентационных дефектов характерных для гидративных молекул спирта, а в области 2 вклад дают ориентационные дефекты, соответствующие молекулам льда, которые не взаимодействуют с молекулами спирта.

Рассмотрим поведение зависимости $\text{Ln}\tau$ ($1000/T$) для образцов с концентрацией 10%, 20% и 30%. Они имеют схожий характер и близкие значения энергии активации, $\Delta E_1=59$ кДж/моль и $\Delta E_2=34.1$ кДж/моль соответственно. Для этой области концентрации можно видеть, что область 1 имеет меньшее значение энергии активации. В этой области концентраций, молекулы спирта образуют между собой линейные ассоциаты и индивидуальных гидратированных молекул спирта меньше, поэтому энергия активации в области 1 уменьшается до $\Delta E_1=59$ кДж/моль. Область 2 соответствует механизму релаксации характерным для ориентационных дефектов воды.

Зависимость для образцов с концентрацией спирта 40%, 50%, 60% и 70% находится в более низкотемпературной области, что соответствует фазовой

диаграмме, имеет меньший угол наклона и близкие значения энергий активации, для 40% и 50% $\Delta E_1 = 25.5$ кДж/моль $\Delta E_2 = 5$ кДж/моль, для 60% и 70% $\Delta E_1 = 21.6$ кДж/моль, а ΔE_2 отсутствует. Поскольку эти зависимости находятся в низкотемпературной области, то все ориентационные механизмы замораживаются, и остается вклад протонного механизма релаксации.

В результате проведенного исследования показано, что диэлектрическая спектроскопия дает информацию о фазовом расслоении в микрогетерогенных смесях, таких как вода-спирт. В рамках модельных представлений предложены качественные механизмы диэлектрической релаксации в таких системах.

Заключение

1. Проведены измерения диэлектрических спектров водно-спиртовых смесей (5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%) в диапазоне температур -150°C - 0°C , с шагом 3°C .
2. Были рассчитаны времена диэлектрической релаксации для всех образцов в температурном диапазоне от -73°C до 0°C . Температурные зависимости времен релаксации для концентраций от 5 % до 50 % представляют собой две линейные области с изломом, это говорит о том, что происходит смена механизма релаксации;
3. Линейные участки температурных зависимостей были описаны уравнением Аррениуса, что позволило рассчитать значения энергии активации процессов диэлектрической релаксации и сравнить их с значением энергий активации характерных для льда.
4. Показано, что для смесей вода-этанол существует три характерных области концентраций с различными механизмами релаксации, которые обусловлены микрофазным расслоением в смесях.

Список литературы

1. Фертман. Г.И. Технология продуктов брожения/ Г.И.Фертман, М.И. Шойхет//Высшая школа, 1976.–С. 344.
2. Стабников. В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта/ В.Н.Стабников //Пищевая промышленность, 1969.–С. 230.
3. Эме. Ф. Диэлектрические измерения / Ф. Эме, М., 1967.–С.223.
4. Брандт. А.А. Исследования диэлектриков на сверхвысоких частотах./А.А. Брандт. М., 1963.–С. 403.
5. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей/ Я.Ю. Ахадов// МАИ., 1999.–С. 854.
6. Основы измерения диэлектрических свойств материалов. Заметки по применению. / Agilent Technologies, Inc., 2005, 2006.–С.10.
7. Михайлов. Г.П. Современные теории дипольной поляризации молекулярных конденсированных систем / Г.П. Михайлов, Л.Л. Бурштейн // Успехи физических наук, т. 1961.–С. 3-30.
8. Дебай. П. Полярные молекулы / ГНТИ, М. – Л., 1931. –С. 183.
9. Браун В. Диэлектрики/ Браун. В, М.,1961. –С.438
10. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические параметры чистых жидкостей/ Ахадов Я.Ю. // Москва, МАИ., 1999.–С. 627-650
11. Gestblom B. On the method of reflection and short in dielectric time domain spectroscopy / Chem. Phys. Letters. 1980. –С. 333-336.
12. Штейнлейгера. В.Б. Измерения на сверхвысоких частотах, пер. с англ., под ред. В. Б. Штейнлейгера, М., 1952. –С.152.
13. Стабников. В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта/ В. Н. Стабников//Пищевая промышленность, 1969.–С. 230.
14. D'Angelo, M. Self-association of monohydric alcohols in water: Compressibility and infrared absorption measurements / M. D'Angelo, G. Onori, A. Santucci // J. Chem. Phys. 1994.–С.3107-3114.

15. Takamuku. T. Molecular relaxation and interaction processes/ Journal of Molecular Liquids / K. Saiaho , S. Shuntarou , T. Yamaguchi // 2005.–С.133–146.
16. Petong. P. Water–Ethanol Mixtures at Different Compositions and Temperatures. /R. Pottel , U. Kaatze //The Journal of physical chemistry.2000. – С.7420–7428.
17. Takaizumi K. Journal of Solution Chemistry//1997. –С .927-939.
18. Тонконогов. М.П. Диэлектрическая спектроскопия кристаллов с водородными связями. Протонная релаксация. / М.П.Тонконогов. 1998. –С. 29-54.
19. Брандт. А.А. Исследования диэлектриков на сверхвысоких частотах / А.А Брандт //1963. –С. 403.
20. Фрелих. Г. Теория диэлектриков/Г. Фрелих. // Издательство иностранной литературы. 1960.–С.1-9.
21. Gough. S. R. Dielectric Behavior of Cubic and Hexagonal Ices at Low Temperatures/ S. R. Gough, D. W. Davidson//The journal of chemical physics. 1970.–С.5442-5449.
22. Potts. A. D. Ethanol Hydrate / A. D. Potts, D. W. Davidson// Journal of Physical Chemistry. 1964. .–С.996-1000.
23. Захаров. А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем// А.М Захаров. М. 1990.–С140.
24. Карапетьянц. М.Х. Строение вещества / М.Х Карапетьянц, С.И Дракин// М: "Высшая школа", 1978.–С360.
25. Хаббибуллин. А.И. Исследование релаксационных механизмов льда: http://kpfu.ru/portal/docs/F1154974083/Diplom_Habibullin.pdf// ссылка на выпускную квалифицированную работу.
26. Головин. Ю.И. Вода и лед – знаем ли мы о них достаточно?/ Ю.И Головин // Соросовский Образовательный Журнал. 2000.- №9.–С.66-72.
27. Коннова Т.А. Влияние минорных модификаций первичной структуры на физико-химические свойства и шапероноподобную активность β казеина. [Текст] : дисс. ... канд. биол. наук : КИББ КазНЦ РАН, 2012.