

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Институт физики

Кафедра радиоэлектроники

Направление: 03.04.03 — Радиофизика,

Магистерская программа: «Радиофизические методы по областям
применения»

Магистерская диссертация

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
АМИНОКИСЛОТ МЕТОДОМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Студент 2 курса

Группы 06-629

«21» июль 2018 г. _____ (Е.В. Гусев)

Научный руководитель

к. ф-м наук доцент каф. р/эл

«21» июль 2018 г. _____ (Ю.А. Гусев)

Заведующий кафедрой

д.ф.-м. н., доцент

«21» 06 2018 г. _____ (М.Н. Овчинников)

Казань-2018 год

Оглавление

Введение	3
Глава 1.....	5
Релаксационные свойства жидких диэлектриков.....	5
1.1 Дипольная релаксация	6
1.2 Дисперсионные уравнения	9
1.3 Распределение времен релаксации	20
1.3.1 Распределение Коула—Коула	22
1.4 Диэлектрическая релаксация и термодинамические функции	23
Глава 2.....	25
Экспериментальная установка и методы измерения диэлектрических свойств материалов.....	25
2.1 Измерительные системы - анализатор цепей.....	25
2.2 Методы измерения	27
2.2.1 Коаксиальный пробник	27
2.2.2 Линия передачи	30
2.2.3 Свободное пространство	32
2.2.4 Объемный резонатор.....	34
Глава 3.....	39
Исследование разбавленных водных растворов аминокислот методом диэлектрической спектроскопии.....	39
3.1 Объекты исследования.....	40
3.2 Методика проведения эксперимента.....	42
3.3 Анализ погрешностей	45
3.4 Результаты и обсуждение	46
Заключение	55
Список использованной литературы.....	56

Введение

Исследование взаимодействия электромагнитного поля с веществом, считается одной из актуальных проблем современной радиофизики. Радиофизические методы исследования, к которым принадлежат такие как рефрактометрия, кондуктометрия, диэлектрическая спектроскопия, обширно применяются для измерения электрических характеристик материальных сред.

Методы диэлектрической спектроскопии предоставляют важную информацию о ключевых свойствах жидкостей, структуре, тепловом движении частиц, структурных изменениях систем, к примеру, растворов полярных жидкостей, при изменении температуры и состава.

Диэлектрическая релаксация воды располагается в диапазоне высоких частот (16ГГц при температуре 20 °С), по этой причине получение диэлектрического спектра является непростой задачей. В последнее время с быстрыми темпами развития СВЧ измерительной техники появились высокочастотные векторные анализаторы цепей, которые дают возможность проводить диэлектрические измерения в диапазоне частот 500 МГц-60ГГц.

Многие природные и синтетические биологически активные вещества (БАВ) проявляют способность к образованию наноассоциатов в области низких (10^{-10} – 10^{-2} моль/литр) и сверхнизких (10^{-20} – 10^{-11} моль/литр) концентраций [1, 2]. На данный момент гипотезы механизма действия водных растворов биологически активных веществ в области низких концентраций не могут объяснить природы этого достаточно распространенного явления [1, 2]. Для объяснения накопившихся фактов

высокой физиологической активности водных растворов БАВ необходимо обнаружить физико-химические закономерности, относящиеся к разбавленным водным растворам, выяснить воздействие низких и сверхнизких концентраций растворенных веществ на процессы структурообразования в водных системах, установить взаимосвязь структурообразования, свойств водных растворов и их биоэффектов [3].

Целью данной работы является исследование разбавленных водных растворов аминокислот методом диэлектрической спектроскопии.

Первая глава данной работы посвящена механизмам релаксации жидких диэлектриков. Во второй главе рассмотрены методы измерения диэлектрических спектров в высокочастотном диапазоне, приведены основные достоинства и недостатки. В третьей главе разобрана методика проведения эксперимента и обсуждаются полученные результаты.

Глава 1

Релаксационные свойства жидких диэлектриков

В данной главе будут рассмотрены свойства жидких диэлектриков, обладающих по преимуществу ориентационным механизмом поляризации (имеющих "жесткие" диполи), а также свойства, которые характеризуют поведение диэлектриков в переменных электромагнитных полях.

Очень медленно меняющиеся поля (низкочастотные колебания), по своей сути, никак не отличаются по описанию взаимодействий с диэлектриком от статических полей. Но в области дисперсии, когда время установления равновесной ориентации, называемое также временем релаксации τ , становится сравнимым по порядку величины с периодом колебаний напряженности поля, возникают существенные отличия от случая статического поля, которые связаны с рассеянием энергии колебаний, которая тратится на периодическую переориентацию диполей в диэлектрике. Эта энергия определяется необходимостью преодолеть силу трения, которая и обуславливает окончательное время установления в образце равновесного распределения диполей по ориентациям, равное времени релаксации τ .

В свою очередь, в области более высоких частот, когда выступают на первый план деформационные механизмы поляризации (отчасти — атомная при частотах ИК-диапазона и ниже, а в основном — электронная в области оптических частот), ориентационными явлениями можно пренебречь.

1.1 Дипольная релаксация

При наложении внешнего переменного электрического поля в полярной жидкости в некоторых диапазонах частот и температур диполи полярных молекул способны следовать за изменениями поля. В таких диэлектриках ток смещения опережает приложенное напряжение точно на 90° (рис.1, а). Ток является исключительно реактивным и не имеет составляющей, изменяющейся в фазе с электрическим полем, которая привела бы к диссипации энергии колебаний с последующим выделением тепла. При увеличении частоты внешнего переменного поля (а, в известной мере, также и при понижении температуры диэлектрика) диполи молекул никак не успевают следовать за изменениями поля, и у тока смещения появляется активная составляющая (рис. 1, б), что соответствует потере энергии на преодоление трения [29].

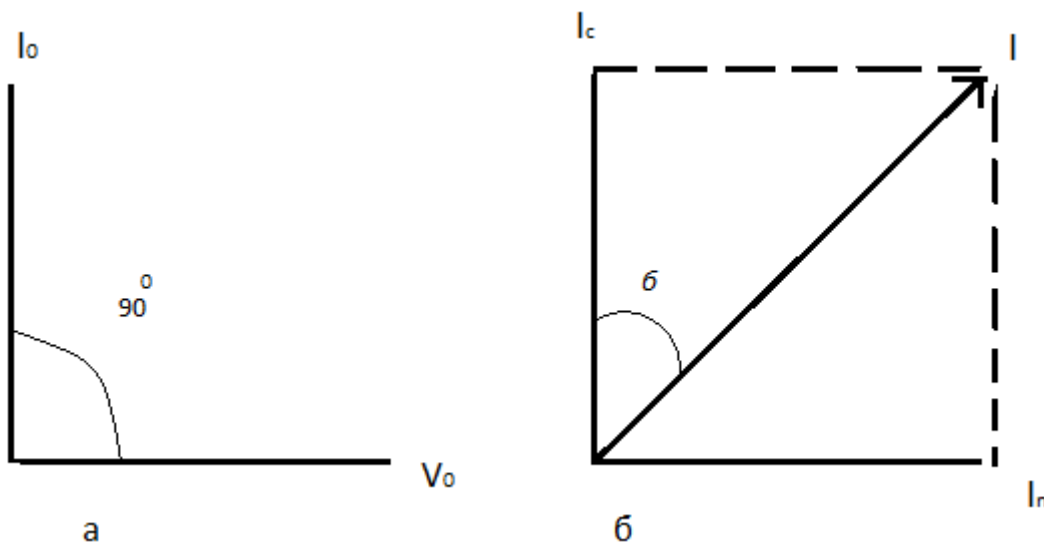


Рис. 1. Соотношение между фазами тока смещения и напряжения, приложенного к диэлектрику для гармонического колебания: а — без потерь, б — с потерями

Присутствие разности фаз, отличной от 90° , между током смещения и приложенным электрическим полем приводит к рассеянию энергии в виде

тепла (диэлектрические потери). При дальнейшем повышении частоты колебаний ориентация молекул уже не способна следовать за приложенным полем, поляризация все более уменьшается и, в конечном итоге, спадает до величины, которая обуславливается атомной и электронной деформационной поляризацией. Данная зависимость диэлектрической проницаемости от частоты называется дисперсией проницаемости.

Оба явления (диссипация энергии и резкое уменьшение проницаемости) обусловлены релаксацией дипольных моментов и могут служить для определения времени релаксации τ косвенным методом при изучении относительной диэлектрической проницаемости с изменением частоты приложенного внешнего гармонического электрического поля [29].

При невысоких частотах (достаточно далеких от области дисперсии) поляризация $P(t)$ меняется в переменном поле со временем по тому же закону, что и электрическое поле $E(t)$ [29]:

$$P(t) = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 E(t), \quad (1.1.1)$$

Но, вообще говоря, уже при таких частотах диэлектрическая проницаемость ε в (1.1.1) является комплексной величиной:

$$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (1.1.2)$$

где ε' — диэлектрическая проницаемость вещества, пропорциональная изменению свободной энергии диэлектрика, накопленной диэлектриком за

период колебания поля, а ε'' — фактор, пропорциональный поглощаемой за период колебаний поля энергии. Отношение мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости к ее действительной части называется тангенсом угла потерь [29]:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} , \quad (1.1.3)$$

где δ — угол, дополняющий до $\pi/2$ сдвиг фазы между приложенным напряжением и током через диэлектрик (см. рис.1, б).

Комплексная диэлектрическая проницаемость применяется в уравнениях, описывающих зависимость эффектов электрического поля от также комплексной величины электрического поля $E_0 e^{i\omega t}$. При этом мы примем, что электрическое поле на образце можно записать в виде

$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) , \quad (1.1.4)$$

а так как

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i \sin(\omega t) , \quad (1.1.5)$$

используя Im для обозначения мнимой части электрического поля, уравнение (1.1.4) перепишем в виде

$$E(t) = \text{Im}(E_0 e^{i\omega t}), \quad (1.1.6)$$

с учетом (1.1.2), (1.1.6) имеем

$$D(t) = \varepsilon_0 \text{Im} E(\varepsilon' - i\varepsilon'') e^{i\omega t} = \varepsilon_0 \text{Im} E(\varepsilon'^2 - \varepsilon''^2)^{1/2} e^{i(\omega t - \delta)}, \quad (1.1.7)$$

где $\text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$.

Таким образом, комплексная диэлектрическая проницаемость (или отличное от нуля значение ε'') указывает на наличие разности фаз между D и E . В конечном счете, именно это и обуславливает поглощение энергии системой [29,32].

1.2 Дисперсионные уравнения

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

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

Предположим, что в момент времени $t=0$ релаксационная поляризация равна $P(0)$. В момент $t=0$ отключается электрическое поле, и релаксационная поляризация начинает уменьшаться, и в некоторый момент времени t она

становится равной $P(t)$ [29]. Функция уменьшения поляризации со временем определяется выражением

$$\Phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)}$$

Целью диэлектрической радиоспектроскопии является определение точных количественных значений следующих величин [29]:

а) среднего квадратичного значения сигнала шума электрической поляризации

$$P = \langle P^2(t) \rangle^{1/2}, \quad (1.2.1)$$

среднее значение поляризации при тепловом равновесии равно нулю

$$\langle P(t) \rangle = 0, \quad (1.2.2)$$

б) нормализованной автокорреляционной функции, которая определяется следующим образом

$$\Phi(t) = \frac{\langle P(t)P(0) \rangle}{\langle P(0)P(0) \rangle}, \quad (1.2.3)$$

$\Phi(t)$ также называется функцией отклика поляризации или функцией спада поляризации. При тепловом равновесии, на сигнал, накладывается также шумы измерительной аппаратуры, обусловленные флуктуациями поляризации жидкости. Таким образом, нельзя с достаточной точностью определить флуктуационную поляризацию образца вещества в равновесном состоянии [29].

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

$$\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f) = \frac{P(f)}{\varepsilon E(f)} + 1, \quad (1.2.4)$$

Действительная часть диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(f)$ представляет компоненту поляризации, изменяющуюся в фазе с полем $E(f)$, в то время как мнимая часть $\varepsilon''(f)$ представляет собой вклад в $P(f)$ составляющей со сдвигом фаз $\pi/2$ относительно поля $E(f)$. Таким образом, использование комплексной диэлектрической проницаемости позволяет учесть сдвиг фаз между поляризацией и полем, который является результатом молекулярного взаимодействия, не позволяющее $P(f)$ 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 $\varepsilon''(f)$ от f то получим кривую, схожую с кривой поглощения (рис. 2). Как следует из флуктуационно-диссипационной теоремы действительная часть $\varepsilon'(f)$ определяет дисперсионные характеристики вещества [29].

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

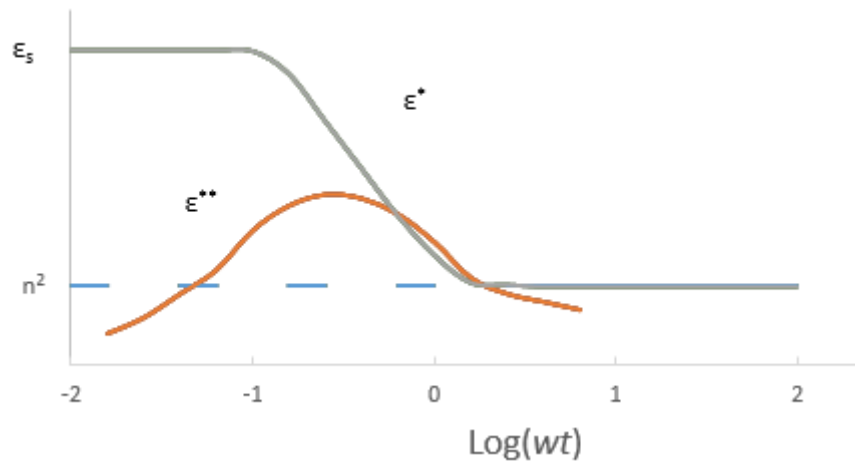


Рис. 2. Зависимости действительной части $\varepsilon'(f)$ и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от частоты, где ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, n — показатель преломления

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

$$\varepsilon(f) = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{P_S}{E_S} \int_0^\infty \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] e^{-2ft} + 1 = [\varepsilon(0) - 1] \int_0^\infty \left[-\frac{d\Phi(t)}{dt} \right] e^{-2ft} + 1, \quad (1.2.5)$$

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

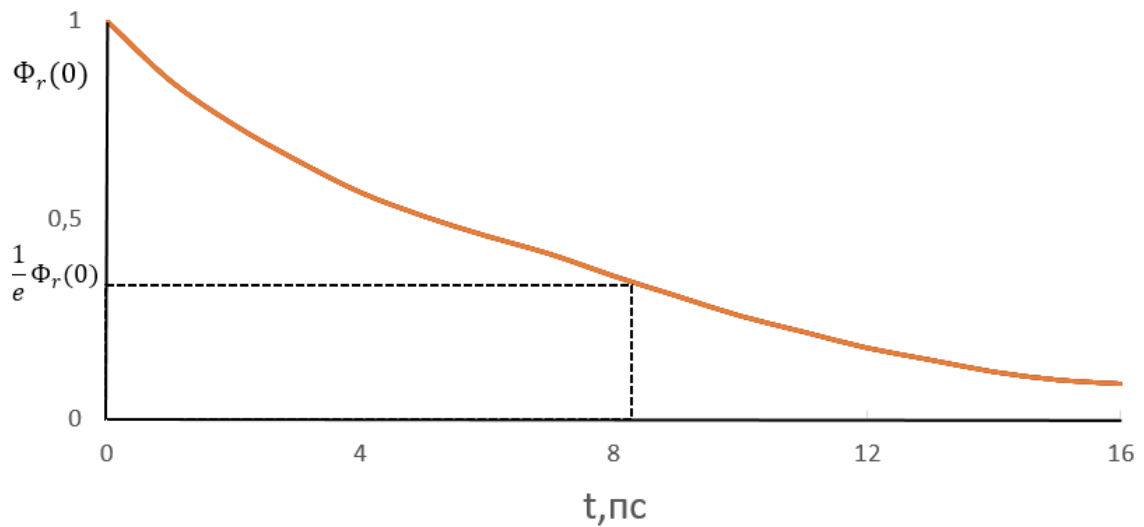


Рис. 3. Зависимость диэлектрической функции спада от времени

Зависимость функции спада от времени приведена на рис.3. 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 [10, 29, 11]:

$$\Phi_r(t) = \Phi_r(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (1.2.6)$$

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 под воздействием теплового движения окружающих молекул [29].

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

Однако не существует применимого в общем случае соотношения между временем спада функции $\Phi(t)$ и нормализованной дипольной автокорреляционной функцией $\psi_\mu(t)$, определяемой соотношением

$$\psi_\mu(t) = \frac{\langle \mu(t)\mu(0) \rangle}{\langle \mu(0)\mu(0) \rangle}, \quad (1.2.7)$$

Сложность проблемы можно понять, используя в уравнении (1.2.3) определение поляризации как полного диэлектрического момента в образце, отнесенного к объему образца:

$$P(t) = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{N_V} \mu_i(t), \quad (1.2.8)$$

В этом уравнении N_V - число молекулярных диполей в объеме образца. Подстановка суммы (1.2.8) в уравнение (1.2.3) 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 $\psi_{\mu}(t)$ также присутствует функция взаимной корреляции

$$\Psi_{\mu\mu}(t) = \frac{\langle \mu_i(t) \sum_{i \neq j} \mu_j(0) \rangle}{\langle \mu_i(0) \mu_j(0) \rangle}, \quad (1.2.9)$$

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

$$\tau_{\mu} \approx \tau. \quad (1.2.10)$$

При этих условиях τ_{μ} относится к слабо меняющейся части автокорреляционной функции [10, 13].

В соответствии с уравнением (1.2.5) экспоненциальная функция спада трансформируется в частотную зависимость.

Связь между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля E в случае сдвига фаз между D и E , и между поляризацией P и E при использовании уравнения (1.12) приводит к следующему выражению для комплексной диэлектрической проницаемости [16,10]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (1.2.11)$$

где ε_∞ - предельная высокочастотная диэлектрическая проницаемость; ε - предельная низкочастотная диэлектрическая проницаемость; ω - круговая частота; τ - макроскопическое время релаксации [29].

Выделив в выражении (1.2.11) действительную и мнимую части, получим:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1.2.12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (1.2.13)$$

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2}, \quad (1.2.14)$$

Выражения (1.2.12), (1.2.13) и (1.2.14) называются уравнениями Дебая. Дебай [13] на основе формулы Лоренца для внутреннего поля предложил следующее выражение для комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\left(\frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon_\infty + 2}\right)\tau_\mu}, \quad (1.2.15)$$

где τ_μ называется молекулярным или микроскопическим временем релаксации.

При выводе этой формулы Дебай предполагал, что полярная молекула является сферической частицей, вращающейся в вязкой среде с коэффициентом η .

Разделяя вещественную и мнимую части в соотношении (1.2.15), находим

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + \chi^2}, \quad (1.2.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)\chi}{1 + \chi^2}, \quad (1.2.17)$$

где
$$\chi = \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \omega \tau_\mu, \quad (1.2.18)$$

Хотя зависимости (1.2.12, 1.2.13) и (1.2.16, 1.2.17) сходны по форме (различаются только множителем $(\varepsilon + 2)/(\varepsilon_\infty + 2)$), они в сущности разные, так как первые выведены для макроскопического процесса релаксации, а вторые — для молекулярного процесса, зависящего от внутреннего поля.

Частотные зависимости ε' , а также ε'' , определяемые формулами (1.2.12), (1.2.13), (1.2.16) и (1.2.17), одинаковы и различить их на эксперименте невозможно. Зависимости ε' и ε'' от частоты по формулам (1.2.12) и (1.2.13) приведены на рис.4:

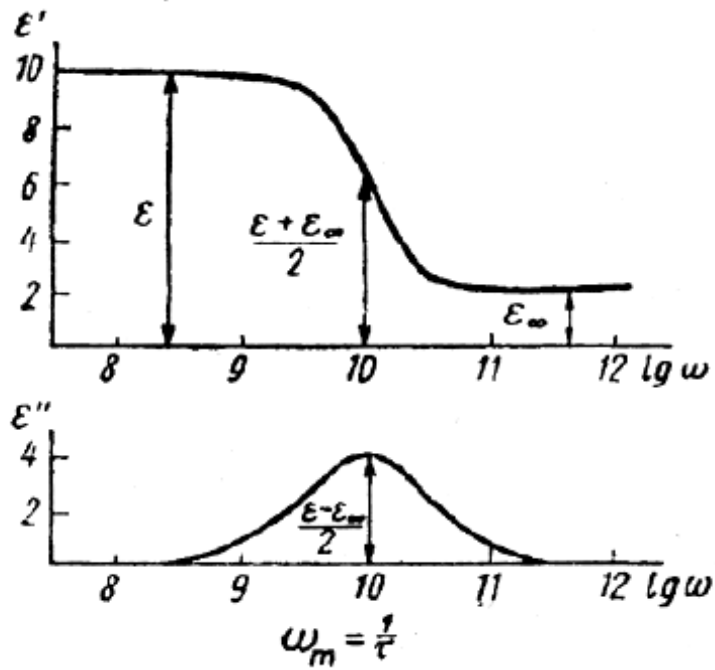


Рис. 4. Зависимости ϵ' и ϵ'' от частоты, вычисленные по уравнениям (1.2.12) и (1.2.13) при $\epsilon = 10$, $\epsilon_\infty = 2$ и $\tau = 10^{-10}$ с

Уравнения (1.2.13) указывают, что комплексная часть диэлектрической восприимчивости ϵ'' стремится к нулю как при малых, так и при больших значениях $\omega\tau$ и достигает максимума при

$$\omega_m \tau = 1, \quad (1.2.19)$$

Значению $\omega_m \tau$ соответствуют ϵ'_m и ϵ''_m :

$$\epsilon''_m = \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)}{2}, \quad (1.2.20)$$

$$\epsilon'_m = \frac{(\epsilon + \epsilon_\infty)}{2}, \quad (1.2.21)$$

Вместо ω_m можно использовать критическое значение частоты f_m , или критическую длину волны λ_m :

$$f_m = \frac{\omega_m}{2\pi} = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (1.2.22)$$

$$\lambda_m = \frac{c}{f_m}, \quad (1.2.23)$$

где c — скорость света.

Исключив параметр ω из выражений для ε' и ε'' в равенствах (1.2.12) и (1.2.13), Коул [13,11] получил следующее соотношение:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon + \varepsilon_\infty}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \frac{(\varepsilon - \varepsilon_\infty)^2}{2}, \quad (1.2.24)$$

Это уравнение представляет собой уравнение окружности, но поскольку все входящие в него величины должны быть положительными, график зависимости ε'' от ε' фактически имеет вид полуокружности с центром на оси абсцисс на расстоянии $(\varepsilon + \varepsilon_\infty)/2$ от начала координат и с радиусом $(\varepsilon - \varepsilon_\infty)/2$. Пересечение полуокружности с осью абсцисс ($\omega=0$) справа от центра дает значение ε , а слева от центра соответствует $\varepsilon_\infty(\omega \rightarrow \infty)$. Максимум зависимости ε'' от ε' достигается при $\omega\tau = 1$ (рис. 5). Определение искомой зависимости требует измерений в значительном частотном диапазоне [13,15,29].

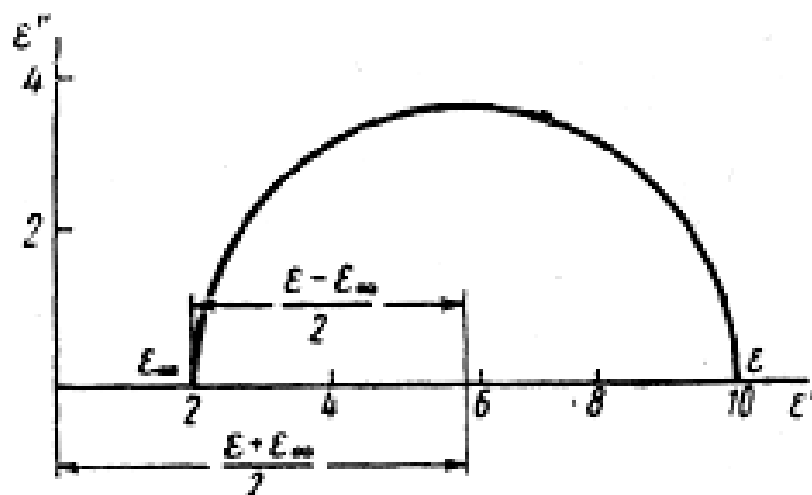


Рис. 5. Зависимость ε'' от ε' при $\varepsilon = 10$, $\varepsilon_\infty = 2$

Диэлектрическая проницаемость при предельно высоких частотах ε_∞ может быть вычислена по измеренному значению показателя преломления по формуле работы:

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = A \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (1.2.25)$$

где A равно 1,05 — 1,15 (с учетом вклада атомной поляризации).

1.3 Распределение времен релаксации

Молекулы в жидкостях в каждый данный момент времени пребывают в различных условиях, поскольку величина сил взаимодействия между молекулами и внутренним полем (а иногда, и температуры) различны в разных точках и изменяются во времени. В случае, когда различия названных параметров меняются медленнее, чем ориентация дипольных моментов, жидкость распадается на области, каждой из которых следует присвоить свое значение времени релаксации. Различия в окружении молекул могут быть

как макроскопическими (градиент температур или концентраций), так и микроскопическими (образование в растворе разных долгоживущих ассоциаций, включающих дипольные молекулы и другие различия микроструктуры). Для каждой из таких областей время релаксации на ту или иную величину отклоняется от наиболее вероятного значения, т.е. имеется распределение числа молекул по значениям времен релаксации. Это распределение описывается некоторой функцией, которую обозначим $G(\tau)$ [29]. Тогда вместо уравнений (1.2.12) и (1.2.13) получим:

$$\frac{\varepsilon' - \varepsilon_\infty}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.3.1)$$

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \frac{G(\tau) d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (1.3.2)$$

Величина $G(\tau)d\tau$ характеризует вклад в диэлектрическую проницаемость группы диполей, имеющих индивидуальные времена релаксации в интервале от τ до $\tau + d\tau$, а амплитуду дисперсии диэлектрической проницаемости (как и все другие однотипные молекулы) $\varepsilon - \varepsilon_\infty$.

С помощью соотношения (1.3.1), (1.3.2) при определенном выборе функции распределения времен релаксации $G(\tau)$ можно получить множество дисперсионных формул.

Знание функции $G(\tau)$ дает возможность описать экспериментальную зависимость ε' и ε'' от частоты.

1.3.1 Распределение Коула—Коула

Для случая, когда имеется распределение времен релаксации Коул и Коул [13], предложили взамен уравнения (1.2.9) эмпирическую формулу

$$\varepsilon^* - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (1.3.1.1)$$

где α называется коэффициентом распределения времен релаксации, причем ($0 < \alpha < 1$), τ_0 — наиболее вероятное значение времени релаксации. Как вытекает из уравнения (1.2.11), диэлектрическая проницаемость на частоте $\omega = 0$ равна ε , а при $\omega \rightarrow \infty$ стремится к ε_∞ , причем мнимая часть проницаемости снова становится равной нулю [29].

Разделяя в (1.3.1.1) вещественную и мнимую части, находим соотношения:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}, \quad (1.3.1.2)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}, \quad (1.3.1.3)$$

При $\alpha = 0$ эти уравнения переходят в уравнения Дебая.

При $\omega = 0$ максимальное значение ε' равно ε , минимальное значение ε'' равно ε_∞ при $\omega \rightarrow \infty$. Дифференцируя ε'' по $\omega\tau_0$ и приравнявая производную нулю, получаем, что ε'' проходит через максимум при $\omega\tau_0 = 1$, достигая в максимуме величины

$$\varepsilon''_m = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{2} \left[\frac{\cos\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{1 + \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)} \right] = \frac{\varepsilon - \varepsilon_\infty}{2} \left[\frac{1 - \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{\cos\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)} \right], \quad (1.3.1.4)$$

1.4 Диэлектрическая релаксация и термодинамические функции

В жидкостях, состоящих из дипольных молекул, процесс диэлектрической релаксации представляет собой сочетание вращательных качаний молекул около некоторых временных положений равновесия и последующих быстрых, скачкообразных переориентации, приводящих к переходу молекулы в новое положение равновесия. Такой переход может сопровождаться как изменением положения диполя молекулы по отношению к окружающим молекулам, так и изменением числа окружающих молекул. Таким образом, переориентация молекул имеет характер активированных скачков через потенциальный барьер. Следовательно, процесс диэлектрической релаксации можно обсуждать в понятиях теории абсолютных скоростей реакций. Процесс перехода молекулы из одного положения равновесия в другое требует свободную энергию активации для преодоления энергетического барьера, определяющего эти положения равновесия. Частота такого процесса перехода определяется величиной $1/\tau$, а время релаксации τ связано с изменением свободной энергии активации дипольной релаксации ΔF следующим соотношением [15,16,14]:

$$\tau = \frac{hN}{RT} \exp\left[\frac{\Delta F}{RT}\right], \quad (1.4.1)$$

где h — постоянная Планка; R — газовая постоянная; N — число Авогадро. Так как ΔF связана с теплотой активации дипольной релаксации ΔH и энтропией активации дипольной релаксации соотношением

$$\Delta F = \Delta H - T\Delta S, \quad (1.4.2)$$

то уравнение (1.4.1) может быть записано в виде:

$$\tau = \frac{hN}{RT} \exp\left[\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}\right], \quad (1.4.3)$$

Значения ΔF вычисляется из наклона зависимости $\ln(\tau)$ от $1/T$, так как дифференцирование выражения (1.4.1) по $1/T$ приводит к уравнению:

$$\Delta H = \frac{Rd(\ln\tau)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} - RT = -RT^2 \frac{1}{\tau} \frac{d\tau}{dT} - RT, \quad (1.4.4)$$

Величина ΔS определяется из выражения (1.4.2). Экспериментальные данные показывают линейную зависимость $\ln(\tau)$ от $1/T$ для отдельных жидкостей, но в некоторых случаях наблюдаются отклонения от линейности.

Для улучшения соответствия теории и эксперимента уравнение (1.4.1) приведено к виду [14]:

$$\tau = \frac{hN}{RT} \exp\left[\frac{\Delta F}{R(T-T_0)}\right], \quad (1.4.5)$$

где $T_0 = (0,25 - 0,35)T_{кин}$ (температура кипения); h — постоянная Планка. Это уравнение приводит к линейной зависимости $\ln(\tau T)$ от $1/(T-T_0)$ для многих полярных жидкостей.

Глава 2

Экспериментальная установка и методы измерения диэлектрических свойств материалов

2.1 Измерительные системы - анализатор цепей

Измерение отражения от материала и/или прохождения через него в совокупности, со знанием его физических размеров дает информацию для определения диэлектрической и магнитной проницаемости материала. Векторные анализаторы цепей, такие как PNA, PNA-L, ENA и ENA-L позволяют проводить высокочастотные измерения методом стимул-отклик в режиме свипирования от 300 кГц до 110 ГГц или даже до 325 ГГц. Векторный анализатор цепей состоит из источника сигнала, приемника и дисплея (рис. 6). Источник запускает сигнал на одной частоте в испытуемый материал. Приемник настроен на эту частоту, чтобы обнаружить отраженный от материала и прошедший через него сигналы. Измеренный отклик дает информацию об амплитуде и фазе на этой частоте. Далее источник переключается на следующую частоту и измерения повторяются, что позволяет отобразить измеренные отраженный и прошедшие отклики как функции частоты [25].

Простые компоненты и соединительные провода, которые хорошо работают на низких частотах, на высоких частотах ведут себя по-другому. При сверхвысоких частотах длины волн становятся малыми по сравнению с физическими размерами устройств, таким образом, две близко расположенные точки могут иметь значительную разность фаз. Для анализа поведения устройств на более высоких частотах методы, при которых рассматриваются элементы НЧ схемы с сосредоточенными параметрами,

должны заменяться теорией линий передач. Дополнительные высокочастотные эффекты, такие, как потери на излучение, потери в диэлектрике и емкостная связь, делают СВЧ схемы более сложными и дорогими. Попытка разработки совершенного СВЧ анализатора цепей является дорогостоящей и требует больших затрат времени [25,26,33].

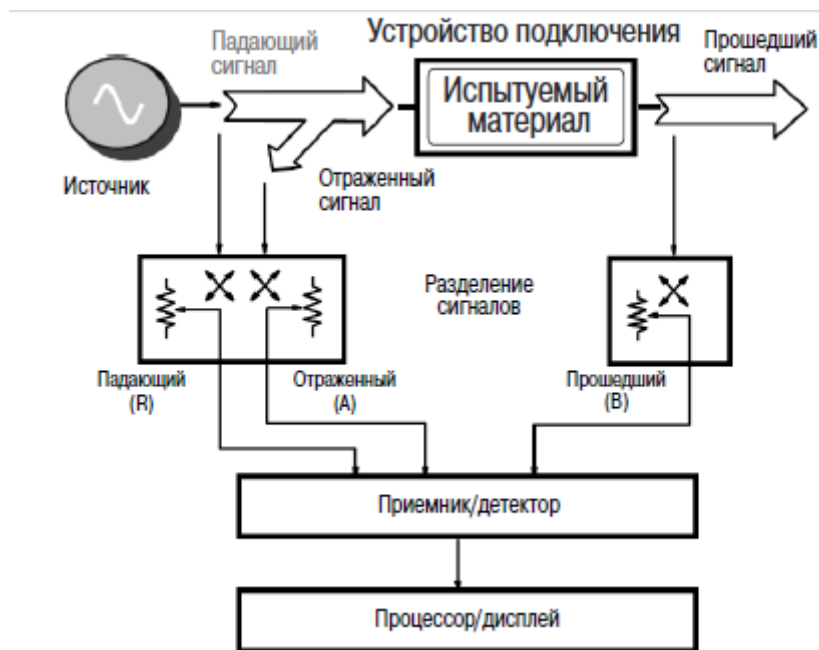


Рис. 6. Схема анализатора цепей

Вместо этого для устранения постоянных (устойчивых и систематических) ошибок измерений, вызванных несовершенствами системы, используется калибровка. Случайные ошибки, появляющиеся вследствие шума, ухода параметров системы или условий эксплуатации (температура, влажность, давление) не могут быть устранены посредством калибровки. Это делает измерения в СВЧ диапазоне чувствительными к ошибкам, возникающим вследствие малых изменений в измерительной системе. Эти ошибки можно минимизировать использованием хороших правил измерений, таких как визуальная проверка всех соединителей на загрязнения и повреждения, а также минимизацией физических перемещений кабелей измерительных портов после калибровки [33].

2.2 Методы измерения

2.2.1 Коаксиальный пробник

Особенности метода

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

Допущение о свойствах материала

- «Полубесконечная» толщина
- Немагнитный
- Изотропный и однородный
- Плоская поверхность
- Отсутствие воздушных засоров

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 (рис. 7). Отраженный сигнал (S11) может быть измерен и связан с ε [24].

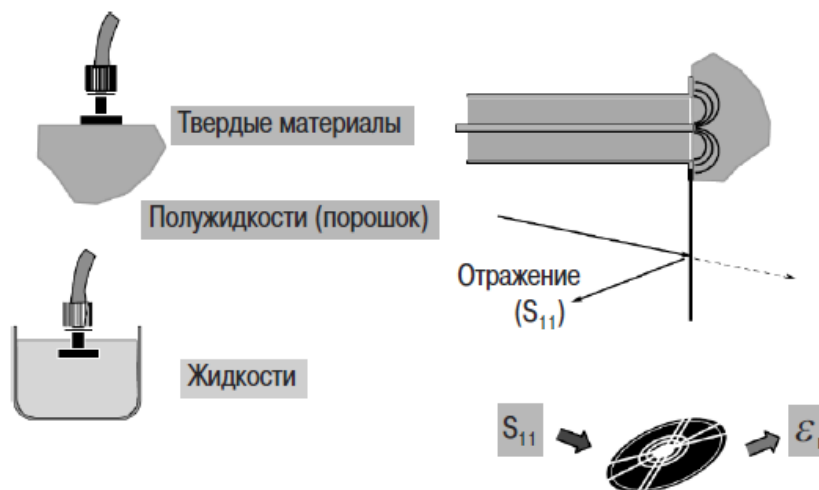


Рис. 7. Метод использования коаксиального пробника

Типичная измерительная система, использующая метод коаксиального пробника, состоит из анализатора цепей или импеданса, коаксиального пробника и программного обеспечения. И программное обеспечение, и пробник включены в комплект пробников для измерения свойств диэлектриков 85070E. Во многих случаях необходим внешний компьютер для управления анализатором цепей через интерфейс GPIB. USB/GPIB интерфейс 82357A дает удобный и гибкий способ реализации такого подключения. Что касается анализаторов цепей семейства PNA, программное обеспечение может быть установлено непосредственно на анализатор, что устраняет необходимость во внешнем компьютере.

На рисунке 8 представлены два пробника, поставляемые в составе комплекта 85070E: высокотемпературный пробник (а) и пробник малого диаметра (b). Высокотемпературный пробник показан на рисунке 8 (а) с коротко-замыкающим устройством справа. Три пробника малого диаметра показаны в нижней части рисунка 8 (b) с коротко-замыкающим устройством сверху и парой других принадлежностей [33].



Рис. 8. Две конфигурации диэлектрических пробников.

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, коротко-замыкающее 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

Недостатком метода с использованием пробника для испытания диэлектриков является ограниченная точность при некоторых условиях, если сравнивать с другими методами, например, методом линии передачи с использованием 85071E и методом с использованием резонатора.

2.2.2 Линия передачи

Допущения о свойствах материала

- Образец заполняет сечение устройства подключения
- Отсутствие воздушных засоров на стенках устройства подключения
- Гладкие и плоские поверхности, расположение перпендикулярно продольной оси
- Однородность

Свойства 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

Методы с использованием линии передачи включают размещение материала внутри части закрытой линии передачи. Обычно линия передачи является отрезком прямоугольного волновода или воздушной коаксиальной линии

(рис. 9), ϵ и μ вычисляются из результатов измерений отраженного сигнала (S_{11}) и прошедшего сигнала (S_{21}).

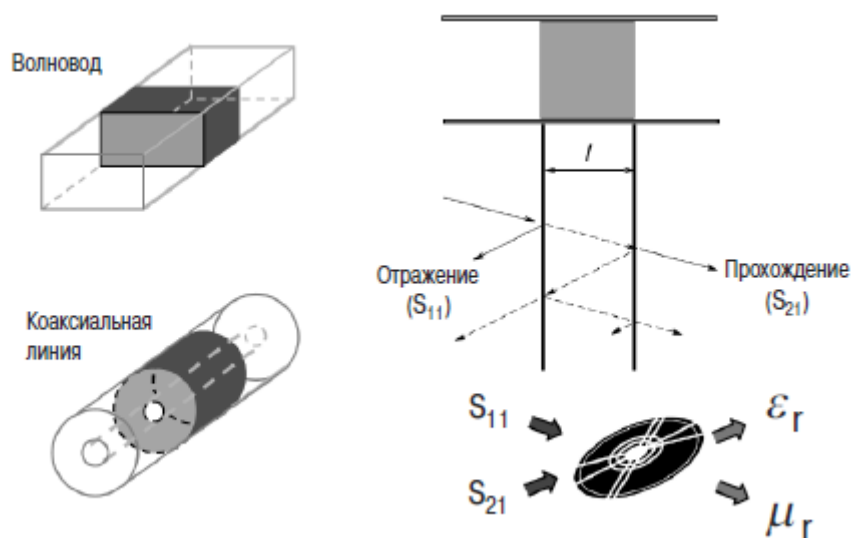


Рис. 9. Метод использования линии передачи; случай волновода и коаксиальной линии

Коаксиальные линии передачи покрывают широкий диапазон частот, но изготовление образцов тороидальной формы является более сложным (рис. 10(a)). Волноводная испытательная оснастка простирается до частот миллиметрового диапазона, а обработка образцов упрощается, но покрываемый ими диапазон частот ограничен (рис. 10(b)). Типичная измерительная система, использующая метод линии передачи состоит из векторного анализатора цепей, воздушной коаксиальной линии или волноводной секции, программного обеспечения, например, 85071E, для выполнения преобразования в ϵ и μ , и внешнего компьютера. В случае применения анализаторов цепей серии PNA, программное обеспечение может быть установлено на анализатор цепей, что приводит к отсутствию необходимости во внешнем компьютере. Дополнительная информация о программном обеспечении 85071E содержится в техническом обзоре [24] и в интерактивной справочной системе.

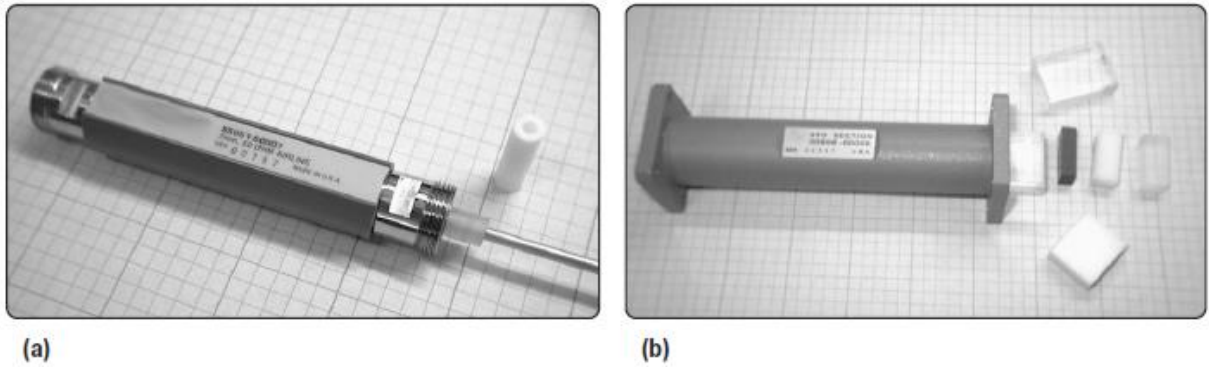


Рис. 10. Воздушная коаксиальная линия диаметром 7 мм с образцами (а) и волноводом с прямым сечением (от 8,2 ГГц до 12,4 ГГц) с образцами (b)

2.2.3 Свободное пространство

Допущения о свойствах материала

- Большие, плоские образцы с параллельными сторонами
- Однородность

Свойства метода

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

Методы измерений в свободном пространстве используют антенны для фокусировки энергии СВЧ излучения в или сквозь слой материала без

необходимости использования устройства подключения (рис. 11). Этот метод является бесконтактным и может применяться для материалов, которые необходимо испытывать при высоких температурах и неблагоприятных условиях окружающей среды. На рисунке 11 показаны две типичные установки для проведения измерений в свободном пространстве: конфигурация S-параметров (верхний) и арка NRL (Naval Research Laboratory) (нижний). Примерная измерительная система, использующая метод свободного пространства, состоит из векторного анализатора цепей, “устройства подключения” (антенны, тоннели, арки и т.д.), программного обеспечения (например, 85071) и компьютера (не нужен, если используется анализатор цепей семейства PNA). Калибровка анализатора цепей для измерений в свободном пространстве достаточно сложна. Стандарты калибровки в свободном пространстве доставляют определенные проблемы из-за отсутствия соединителей. Калибровка может быть простой, как калибровка по отклику, или сложной, как полная двух-портовая калибровка, в зависимости от удобства и желаемой точности. Калибровка типа TRL (Thru-Reflect-Line – перемычка-отражение-линия) или TRM (Thru-Reflect-Match – перемычка-отражение-согласование) фактически может оказаться проще других методов калибровки в свободном пространстве [27,33].

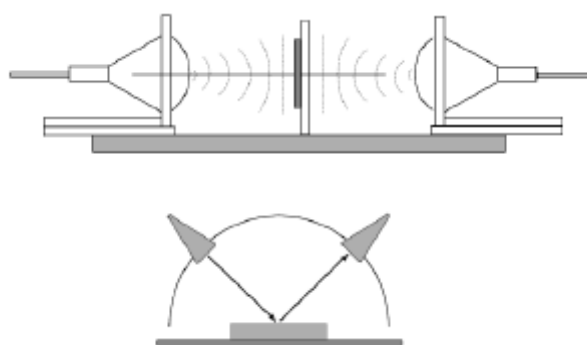


Рис. 11. Установки для измерения в свободном пространстве

2.2.4 Объемный резонатор

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 требуется более крупные образцы
- Измерение на «любой» частоте

Объемные резонаторы - высокодобротные структуры, резонирующие на определенных частотах. Образец материала влияет на центральную частоту (f) и добротность (Q) резонатора. Комплексная диэлектрическая проницаемость (ϵ) или магнитная проницаемость (μ) материала могут быть вычислены с помощью этих параметров на одной частоте [24]. Существует множество различных типов резонаторов и методов. Здесь рассматривается наиболее широко распространенный метод возмущения полей резонатора, описанный в стандарте ASTM 252010. Этот метод использует прямоугольный волновод с торцевыми пластинами с диафрагметной связью с модой TE_{10n} (рис. 12). Для измерения диэлектрических свойств образец должен быть расположен в максимуме электрического поля, а для измерения магнитных свойств - в максимуме магнитного поля. Если образец вставлен через отверстие в середине отрезка волновода, то нечетное число полуволн ($n = 2k + 1$) будет

доставлять максимум электрического поля в место расположения образца, чтобы можно было измерить диэлектрические свойства образца. Четное число полуволн ($n = 2k$) будет доставлять максимум магнитного поля в место расположения образца, и магнитные свойства образца могут быть измерены.

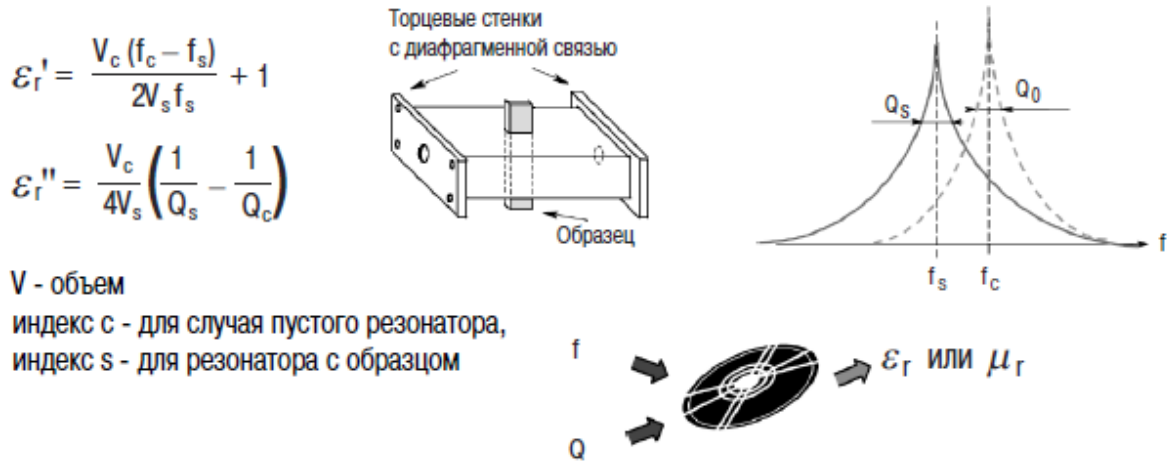


Рис. 12. Измерения с помощью объемного резонатора

Типичная измерительная система, которая использует метод объемного резонатора, состоит из анализатора цепей, резонатора, программного обеспечения и внешнего компьютера (за исключением случаев, когда применяются анализаторы цепей серии PNA). Для проведения измерений такого типа нет необходимости в калибровке анализатора цепей [33].

Хотя метод объемного резонатора является предельно точным, все же он подвержен погрешностям. Анализатор цепей должен иметь превосходное разрешение по частоте (1 Гц) для измерения очень малых изменений добротности. Размеры поперечного сечения образца должны быть точно известны. Также существует дополнительная ошибка, вызванная аппроксимацией при анализе (теория возмущений). Этот метод имеет ограничения для образцов с низкими потерями вследствие сравнительно

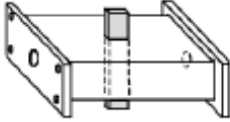
небольшой добротности пустого прямоугольного резонатора. Цилиндрический резонатор обладает гораздо большей добротностью, однако он имеет свои недостатки, самый большой из которых - трудность изготовления.

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 [24,25,33]:

- Диапазон частот
- Ожидаемые значения ε и μ
- 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

Табл.1. Краткое сравнение высокочастотных методов измерения диэлектрической проницаемости

<p>Коаксиальный пробник</p>		<p>Широкополосный, удобный, неразрушающий</p> <p>Наилучший для испытываемых материалов с большими потерями;</p> <p>Жидкости или полутвердые материалы</p>
<p>Линия передачи</p>		<p>Широкополосный</p> <p>Наилучший для материалов со средними и низкими потерями;</p> <p>Твердые материалы, поддающиеся механической обработке</p>
<p>Свободное пространство</p>		<p>Бесконтактный</p> <p>Наилучший для высоких температур;</p>

		Большие, плоские образцы
Объемный резонатор		Точный Наилучший для испытываемых материалов с низкими потерями; Небольшие образцы

В ходе анализа достоинств и недостатков выше изложенных методов был выбран метод коаксиального пробника.

Глава 3

Исследование разбавленных водных растворов аминокислот методом диэлектрической спектроскопии

Для объяснения накопившихся фактов высокой физиологической активности водных растворов БАВ необходимо раскрыть физико-химические закономерности, присущие разбавленным водным растворам, выяснить влияние низких и сверхнизких концентраций растворенных веществ на процессы структурообразования в водных системах, установить взаимосвязь структурообразования, свойств водных растворов и их биоэффектов. Если учитывать уникальную роль воды в биологических процессах, то установление таких закономерностей может открыть пути для решения многих фундаментальных проблем, в той или иной степени связанных с живыми системами, таких, например, как состояние окружающей среды, здоровье человека, процессы зарождения и эволюции жизни, которые проходили и проходят в условиях присутствия бесконечно малых концентраций биологически значимых веществ в воде [32,34].

Работы [1–6] посвящены изучению неизвестного ранее явления, которое состоит в том, что в водных растворах низких концентраций (вплоть до 10^{-20} М растворенного вещества), приготовленных методом последовательного серийного разбавления, образуются нано размерные молекулярные ансамбли, получившие название “наноассоциаты”.

Концентрационные зависимости размеров наноассоциатов носят немонотонный характер, при этом размеры изменяются от нескольких десятков до нескольких сотен нанометров. Хотя появление наноассоциатов инициируется растворенным веществом, состоят они преимущественно из

упорядоченных структур воды. Обязательными условиями образования наноассоциатов в водных растворах, являются, действие внешних физических полей (геомагнитного поля и низкочастотных электромагнитных полей) и определенная структура растворенного вещества [2]. Установлена взаимосвязь между параметрами наноассоциатов (размер, ζ -потенциал) и физико-химическими (удельная электропроводность, рН-метрия, поверхностное натяжение) свойствами растворов [3, 4, 8]. Информацию о структуре водных растворов БАВ дает метод диэлектрической спектроскопии. Динамика изменения диэлектрической релаксации связана с изменениями структуры раствора [9].

В выполненных ранее работах [5,6] диэлектрические измерения проводились на низких частотах (10^{-1} - 10^5 Гц) и исследовалась зависимость удельной проводимости от концентрации раствора.

Целью данной работы является исследование водных растворов аминокислот методом диэлектрической спектроскопии.

3.1 Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны следующие аминокислоты, так как они являются наиболее исследованными среди аминокислотного ряда и проявляют, при взаимодействии с водой, разные свойства, среди данного ряда аминокислот лизин относится к гидрофильной группе, а метионин и триптофан к гидрофобной.

Лизин — алифатическая аминокислота с химической формулой $\text{HO}_2\text{CCH}(\text{NH}_2)(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$; это незаменимая аминокислота, входящая в состав практически любых белков, необходима для роста, восстановления тканей, производства антител, гормонов, ферментов, альбуминов.

Метионин — алифатическая серосодержащая α -аминокислота с химической формулой $C_5H_{11}NO_2S$, в основном это бесцветные кристаллы со специфическим неприятным запахом, растворимые в воде, входит в число незаменимых аминокислот. Содержится во многих белках и пептидах (метионин-энкефалин, метионин-окситоцин). Значительное количество метионина содержится в казеине.

Триптофан (β -(β -индолил)- α -аминопропионовая кислота, ароматическая альфа-аминокислота. Ее химическая формула $C_{11}H_{12}N_2O_2$. Существует в двух оптически изомерных формах, L и D, и в виде рацемата (DL).

L-триптофан является протеиногенной аминокислотой и входит в состав белков всех известных живых организмов. Относится к ряду гидрофобных аминокислот, поскольку содержит ароматическое ядро индола. Участвует в гидрофобных и стэкинг-взаимодействиях.

Водные растворы аминокислот проявляют многообразные биологические эффекты, что связано с их строением [17], физико-химическими свойствами [18-20] и способностью изменять структурное состояние воды [21]. Все входящие в состав живых организмов α аминокислоты, кроме глицина, оптически активны, обладают энантиомерными L и D формами, соответствующие хиральные центры имеют (S) и (R) абсолютные конфигурации. Это обстоятельство придает α аминокислотам особый интерес с точки зрения исследования высоко разбавленных растворов, так как энантиомеры характеризуются не только четкими различиями в пространственном строении молекул, но и выраженными различиями в биологических свойствах [22,23]. Хорошо известно, что (S) аминокислоты встречаются в организмах как в свободном виде, так и в составе пептидов и белков, синтезируемых на рибосомах, тогда как (R) аминокислоты в нативных (натуральных) белках не встречаются [31,34].

Водные растворы аминокислот готовились в лаборатории физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им.А.Е.Арбузова Каз НЦ РАН, методом последовательного разбавления.

3.2 Методика проведения эксперимента

Измерения диэлектрических спектров проводились на установке компании Agilent Technologies – PNA-X Network Analyzer (N5247A) (рис.13):



Рис. 13. Анализатор цепей PNA-X Network Analyzer (N5247A)

В качестве измерительной ячейки используется коаксиальный зонд, диаметром 2мм. Краевая емкость зонда представляет собой развернутый конденсатор, который взаимодействует с объектом исследования. Данная измерительная ячейка погружалась в кювету с исследуемыми образцами, которые в свою очередь погружались в термостатируемую ванну (рис. 14, а):

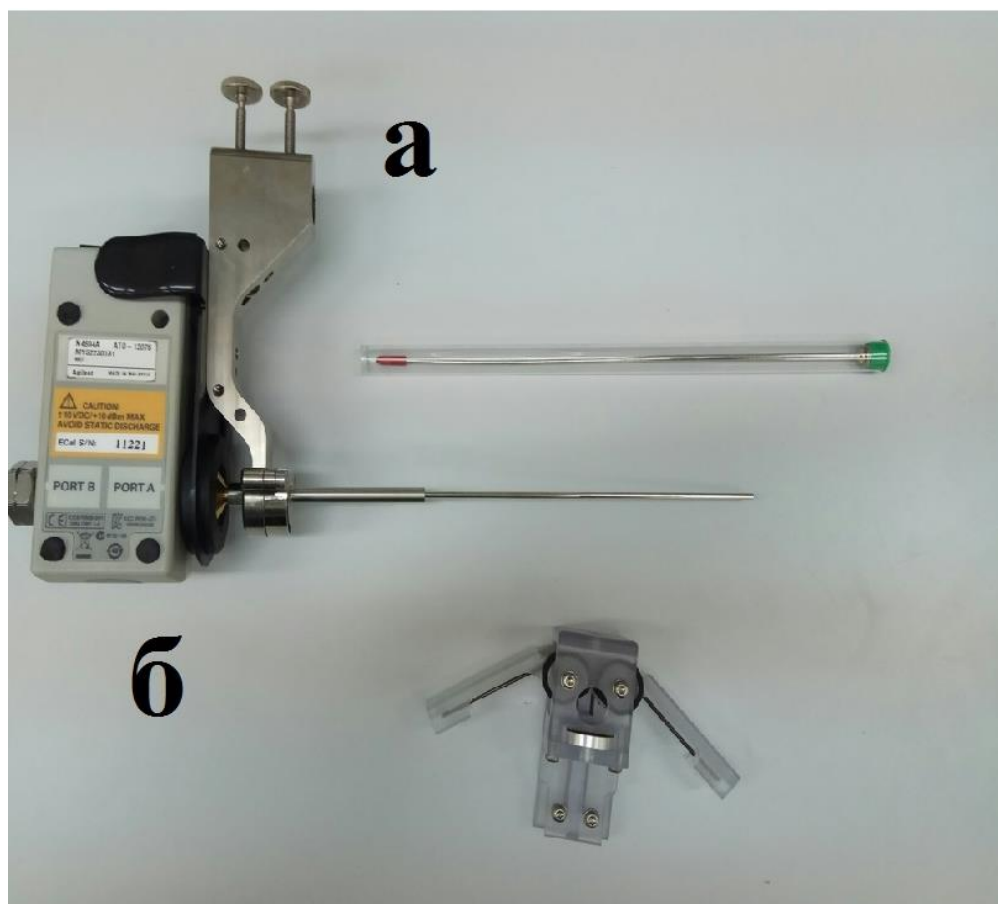


Рис. 14. Измерительная ячейка(а) и короткозамыкающее устройство(б)

Калибровка установки проводится в три этапа:

1. Измерение, когда на торце зонда находится воздушная среда;
2. Измерений, когда к торцу зонда присоединён короткозамыкатель (рис.1, б);
3. Измерение, когда торец зонда погружен в калибровочную жидкость.

Поскольку исследуемые объекты приготовлены на водной основе, то калибровка проводилась по дистиллированной воде, при температуре 20С, полученный результат сравниваются с калибровочным спектром, входящим в комплект программного обеспечения прибора Agilent (рис. 15).

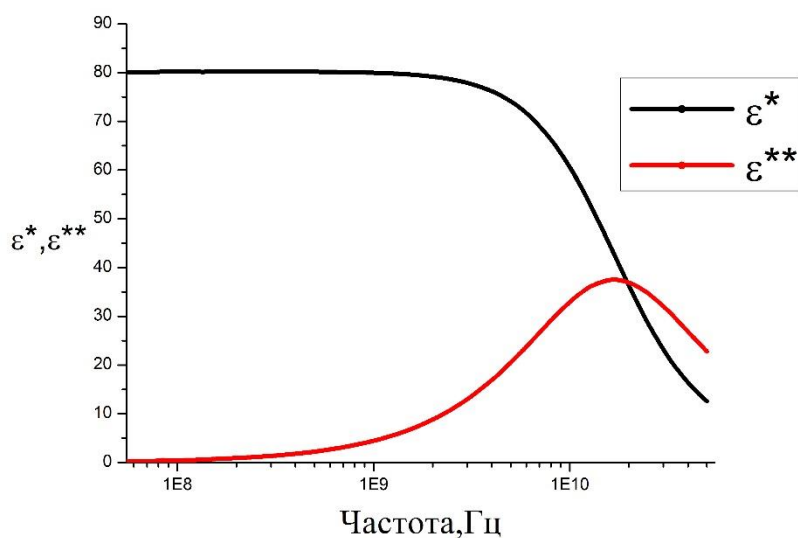


Рис. 15. Диэлектрический спектр воды

Эксперимент проводится в температурном диапазоне от +17 до +50 °С с шагом в 3 градуса, с помощью термостата U15° (рис.16) в который погружались пробирки с исследуемым раствором. Точность поддерживаемой температуры в $\pm 0,5$ °С:



Рис. 16. Термостат U15°

3.3 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. Вследствие наличия краевых полей ёмкость пустой ячейки можно определить по следующей формуле:

$$C_0 = C'_0(1 + (4d/\pi\alpha)\ln[(b-a)/d]), \quad (3.3.1)$$

где b и a – радиусы внешнего и внутреннего проводников, d – высота измерительной ячейки, $C'_0 = \epsilon_0\pi\alpha^2/d$ – ёмкость пустой ячейки без учета

краевых полей, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$. Если измерительная ячейка заполнена диэлектриком с комплексной проницаемостью $\epsilon(\omega) \gg 1$, то краевые эффекты будут выражены гораздо слабее, чем для пустой измерительной ячейки, а выражение для ёмкости измерительной ячейки с образцом будет иметь следующий вид:

$$C = \epsilon(\omega)C'_0 + C'_0(4d/\pi\alpha)\ln[(b-a)/d], \quad (3.3.2)$$

Из соотношения (3.2) можно рассчитать C'_0 , при которой вклад краевых полей для конкретного $\epsilon(\omega)$ будет минимальным. Кроме того, следует отметить, что большие значения емкости C_0 дают меньшую погрешность в определении $\epsilon(\omega)$ на низких частотах, а маленькие – на высоких. Погрешность в определении ϵ' составляет 1-1.5% и для ϵ'' она составляет 1.5-2.5%.

3.4 Результаты и обсуждение

В результате получены спектры для концентрации 10^{-3} моль/литр при температурах 17 °С, 26°С и 41 °С (Рис.17):

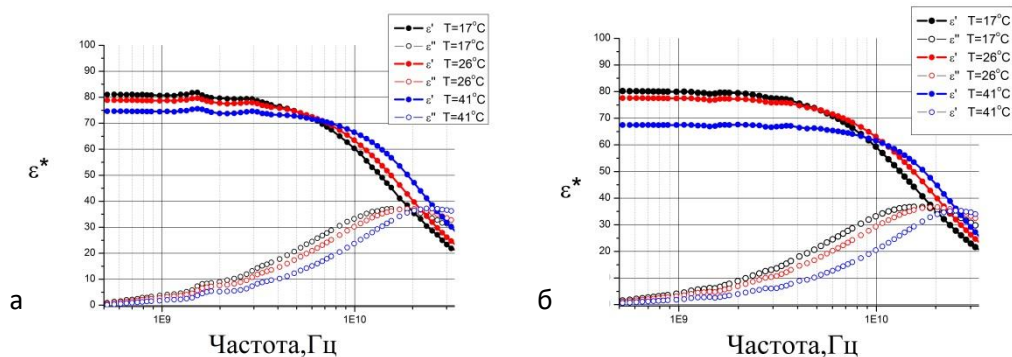


Рис. 17. Зависимость диэлектрической проницаемости от частоты раствора с концентрацией 10^{-3} моль/литр для метионина(а) и триптофана(б)

Для расчета диэлектрических параметров экспериментально полученные спектры аппроксимировались распределением Коула-Коула [28,29]:

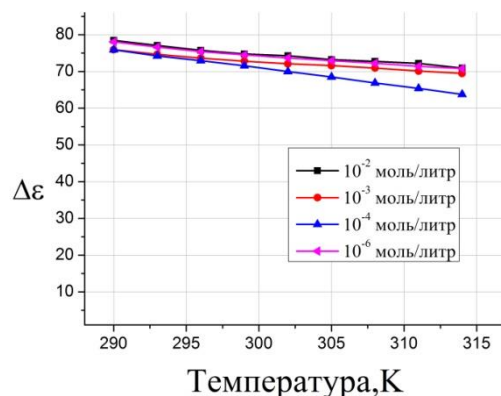
$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}, \quad (3.4.1)$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon - \varepsilon_{\infty}) \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right)}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\tau\alpha}{2}\right) + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}, \quad (3.4.2)$$

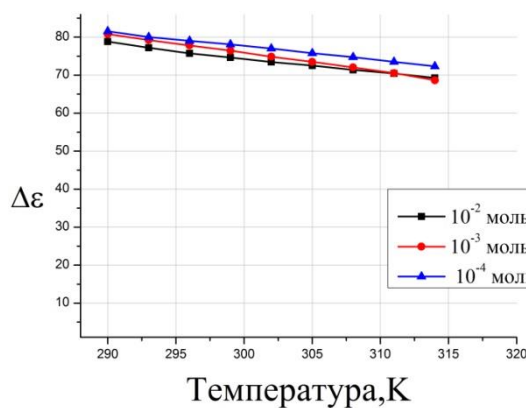
где α -коэффициент распределения времен релаксации ($0 < \alpha < 1$), τ_0 - наиболее вероятное значение времени релаксации, ε -диэлектрическая проницаемость, ε_{∞} - высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

В результате проделанной работы были рассчитаны диэлектрические параметры $\Delta\varepsilon$ и τ , построены зависимости $\Delta\varepsilon(T)$ и $\tau(1000/T)$.

а



б



в

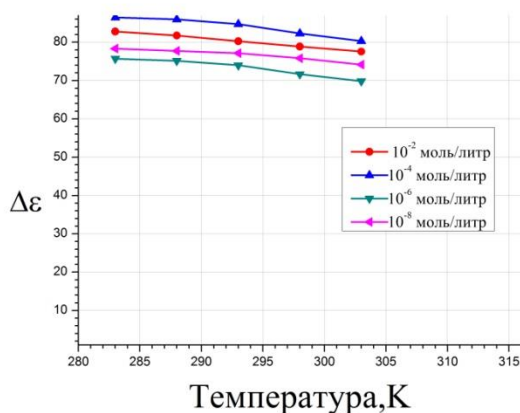


Рис. 18. Зависимость диэлектрической проницаемости от температуры для метионина(а), триптофана(б) и лизина(в)

На рис. 18 представлена зависимость $\Delta\epsilon(T)$ для 3 исследуемых растворов аминокислот. Видно, что экспериментальные зависимости меняются с уменьшением концентрации не монотонно. То есть с уменьшением концентрации происходит изменение конфигураций усредненных дипольных моментов, это должно найти отражение в

релаксационной динамике исследуемых систем. Для того чтобы оценить эту динамику, проанализируем температурную зависимость времени диэлектрической релаксации (рис.19).

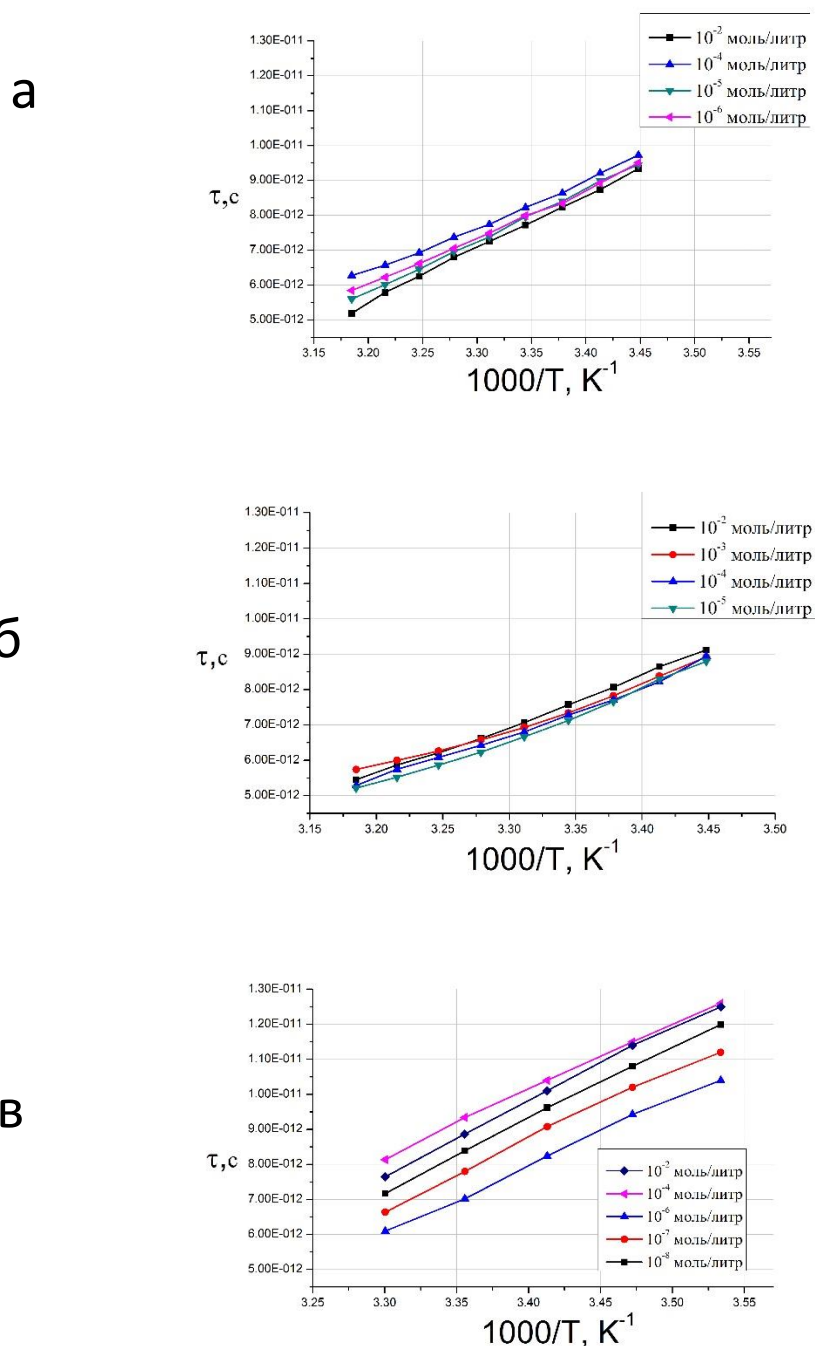


Рис. 19. Зависимость времени диэлектрической релаксации от обратной температуры для метионина(а), триптофана(б) и лизина(в)

Из рисунка 19 видно, что зависимости $\tau(1000/T)$ имеют линейный характер, поэтому можно предположить активационный механизм

диэлектрической релаксации и рассчитать энергию активации процесса диэлектрической релаксации по формуле Аррениуса, данный подход распространен в области диэлектрической спектроскопии жидкостей [14,29]:

$$\tau = a \cdot \exp(\Delta E / RT), \quad (3.4.3)$$

где, a - коэффициент пропорциональности, ΔE -энергия активации, R -универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/Моль*К), T -температура по шкале Кельвина, τ -время диэлектрической релаксации.

Значения энергий активаций для разных концентраций приведены в таблице 2, для воды это значение составляет 13,6 кДж/Моль [35].

Табл. 2. Значение энергий активаций при различных концентрациях

Концентрация, Моль/Литр	Энергия активации, кДж/Моль		
	Триптофан	Метионин	Лизин
10^{-2}	16,23	18,33	20,11988
10^{-3}	15,09	15,33	18,45708
10^{-4}	14,75	14,36	11,2239
10^{-5}	15,6	16,29	13,05298
10^{-6}	15,62	16,3	14,63264
10^{-7}	15,76	16,5	15,7966
10^{-8}	15,86		16,628
10^{-9}			17,29312

На рисунке 20 показана зависимость энергии активации процесса диэлектрической релаксации от концентрации для аминокислот в диапазоне от 10^{-2} до 10^{-9} моль/литр.

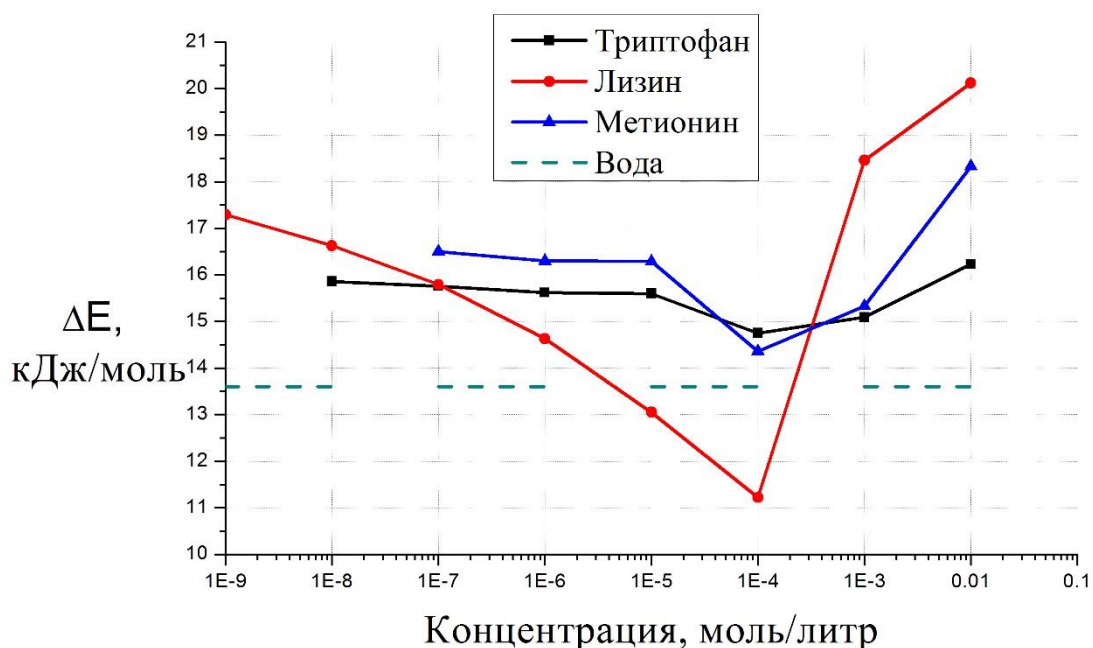


Рис. 20. График зависимости энергии активации процесса диэлектрической релаксации от концентрации для исследуемых растворов

Анализируя рисунок 20, мы видим, что для всех образцов в области концентраций 10^{-4} моль/литр наблюдается минимум энергии активации. Энергия активации процесса диэлектрической релаксации воды характеризует состояние воды, сколько требуется энергии на переориентацию единичного диполя. В случае дистиллированной воды это значение составляет 13.6 кДж/моль [35], то есть по изменению энергии активации можно судить о состоянии молекулы воды, более связанная или менее связанная по сравнению с чистой водой. С этой точки зрения можно охарактеризовать зависимости на рисунке 20, как изменение гидратации молекулы воды в исследуемых растворах. На концентрации 10^{-2} моль/литр значения энергии активации выше чем в дистиллированной воде, и с уменьшением концентрации эти значения уменьшаются, становится больше свободной воды, казалось бы, что при дальнейшем уменьшении концентрации мы должны увидеть выход зависимости $\Delta E(c)$ на значения

характерные для воды, но этого не происходит. По-видимому, это связано с тем, что при концентрации 10^{-4} моль/литр образуется устойчивая дисперсная структура, дисперсной фазой которой являются молекулы аминокислот. При дальнейшем уменьшении концентрации растворов мы наблюдаем рост значения ΔE , можно предположить, что это связано с образованием гидратных оболочек вокруг молекул дисперсной фазы. Особенно сильно такое поведение проявляется на образцах Лизина. На концентрации 10^{-4} моль/литр значения ΔE , становится даже меньше, чем у воды. По-видимому, это связано с тем что молекула Лизина является гидрофильной, в отличие от остальных, которые являются гидрофобными.

Предложенные модельные представления хорошо согласуются с данными работ [30,31].

В работе [31] посвященной изучению особенностей самоорганизации высокоразбавленных растворов, в частности метионина, приведена зависимость размера и ξ - потенциала от концентрации, образующихся в растворе наноассоциатов. Из анализа графика (рис. 21) следует, что немонотонные зависимости изменяются синхронно, и сопровождаются увеличением ξ -потенциала. Такое изменение параметров наноассоциатов свойственно высокоразбавленным растворам многих БАВ.

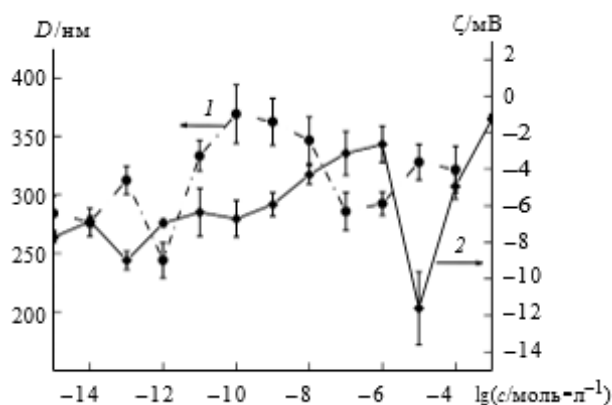


Рис.21. Зависимость размеров (1) и ξ -потенциала (2) частиц в водных растворах от концентраций при температуре 25 °С

Изучение водных растворов метионина в широкой области концентраций от 10^{-16} до 10^{-1} моль/литр методами ДРС и ЭРС показало, что в растворах метионина с концентрацией 10^{-1} моль/литр присутствуют гидратированные молекулы или небольшие ассоциаты размером порядка 1 нм и супрамолекулярные домены размером несколько сотен нанометров (рис 1а). При дальнейшем разбавлении 10^{-3} - 10^{-2} распределение частиц по размерам в растворах мономодальное, образуются только домены размером 160-170 нм (рис 22 b), с ξ -потенциалом – 25 мВ (рис 22d).

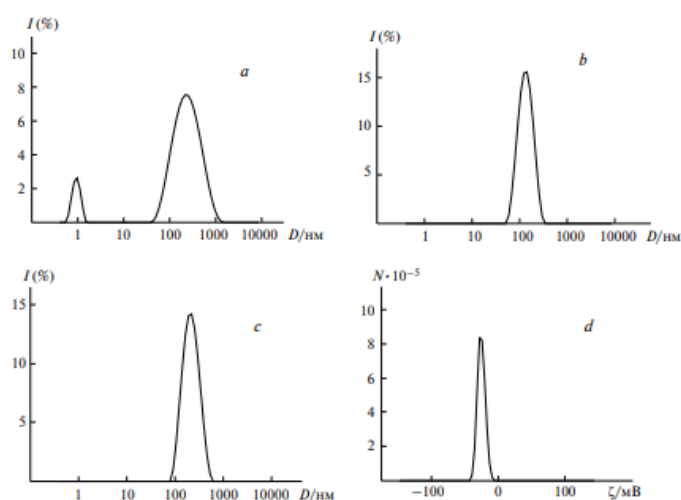


Рис.22. Распределение частиц по размерам (a – c) и по ξ -потенциалу (d) в водных растворах метионина, при концентрации 10^{-1} (a), 10^{-2} (b) и 10^{-3} (c) моль/литр

Изучение методом ДРС, выдержанных в контейнере, показало, что пороговая концентрация для метионина составляет 10^{-4} моль/литр, таким образом разбавленные растворы рацемата и энантиомеров метионина представляют собой дисперсные системы, различающиеся интервалами концентраций, в которых образуются домены и наноассоциаты.

Одним из выводов является то, что концепция «бесконечно» разбавленных растворов не универсальна. Все соединения по своему поведению в растворах низких концентраций разделены на две группы. Растворы одних соединений соответствуют концепции «классического», а других «не классического» поведения. «Классическое» поведение изученных

растворов – это достижение раствором при определенной концентрации вещества свойств растворителя – воды. Дальнейшее последовательное разведение растворов с «классическим» поведением приводит к незначительным изменениям свойств растворов. Обычно достижение физико-химических свойств воды (удельной электропроводности (χ), pH, поверхностного натяжения (σ) и т.д.) происходит в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-8} моль/литр.

Заключение

В результате проделанной работы было выполнено следующее:

1. Приготовленные водные растворы аминокислот – лизин, триптофан и метионин в диапазоне концентраций 10^{-2} - 10^{-9} моль/литр с шагом 1 моль/литр. Проведены измерения диэлектрических спектров на установке компании Agilent Technologies – PNA-X Network Analyzer (N5247A) в частотном диапазоне 500МГц-65 ГГц от 17⁰С до 50⁰С с шагом 3⁰С;
2. Измеренные диэлектрические спектры аппроксимировались распределением Коула-Коула, в результате были рассчитаны диэлектрические параметры $\Delta\epsilon$ и τ , и построены зависимости $\Delta\epsilon(T)$ и $\tau(1000/T)$, рассчитаны значения ΔE ;
3. В результате анализа концентрационной зависимости $\Delta E(C)$ энергии активации процесса диэлектрической релаксации воды была определена пороговая концентрация 10^{-4} моль/литр образования дисперсной фазы. Предложена качественная модель образования наноассоциатов в разбавленных водных растворах аминокислот.

Список использованной литературы

1. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Киселева Ю.В., Коновалов А.И. // ДАН. 2009. Т. 428. № 4. С. 487–491.
2. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Коновалов А.И. // ДАН. 2011. Т. 440. № 6. С. 778–781.
3. Рыжкина И.С., Муртазина Л.И., Шерман Е.Д. и др. // ДАН. 2011. Т. 438. № 2. С. 207–211.
4. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Муртазина Л.И. и др. // ДАН. 2011. Т. 438. № 5. С. 635–639.
5. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Тимошева А.П. и др. // ДАН. 2012. Т. 447. № 1. С. 56–62.
6. Рыжкина И.С., Киселева Ю.В., Муртазина и др. // ДАН. 2012. Т. 446. № 3. С. 303–307.
7. Бурлакова Е.Б. // ЖРХО. 1999. Т. 43. № 5. - С. 3-11
8. Бурлакова Е.Б. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 1. - С. 3-12
9. Фрелих.Г. Теория диэлектриков/Фрелих.Г// Издательство иностранной литературы.- 1960.-С.1-9.
10. Böttcher C.J.F. and Bordewijk P.// Theory of Electric Polarization, 2, 2 nd. edn. Elsevier, Amsterdam 1978.
11. Гайдук В.И. Теория диэлектрической дисперсии полярных сред/ Гайдук В.И. // изд. МИФИ, 1980.
12. Потапов А.А., Диэлектрическая поляризация/ Потапов А.А., Мецик М.С. // Иркутск, 1986.
13. Scaife V.K.P., Principles of Dielectrics, Oxford University Press, Oxford, 1989.

14. Панченков Г.М., Лебедев В.П., Химическая кинетика и катализ// изд. МГУ ,1964.
15. Crossley J.,Smyth C.P., J. Amer. Chem. Soc, 91, 2482, 1969.
16. Shukla J.P., Shukla D.D., Saxena M.C., J. Phys. Chem., 73, 2187,1969.
17. Ш. Ло, В. Ли, Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1999,Т. 43, № 5, 40 .
18. А. Л. Пешехонова, А. М. Конторов, Ф. Р. Черников, Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов// 2006, Т. № 7.
19. O. Lutz, M. Vrachoroulou, M. Groves, J. Pharm. Pharmacol., 1994, 46, 698.
20. Н. Ю. Бутавин, Современные проблемы науки и образования/ Г. М. Зубарева, Н. Ю. Бутавин // 2013.
21. Г. Кубиньи, Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 2006.-Т. 50, № 2, 5.
22. E. Sorochinsky, H. Ueki, J. Luis Acesa, T. K. Ellis, H. Moriwaki, T. Satof, V. A. Soloshonok, Org. Biomol. Chem., 2013, 11, 4503.
23. Х. Д. Якубке, Х. Ешкайт, Аминокислоты, Пептиды, Белки// Мир.- М.: 1985, 457 с.
24. Заметки по применению 1369-1, Solutions for Measuring Permittivity and Permeability with LCR Meters and Impedance Analyzers (Решения в области измерения диэлектрической и магнитной проницаемостей с помощью измерителей иммитанса и анализаторов импеданса), номер публикации 5980-2862EN,6 мая 2003.
25. Заметки по применению 1287-1, Understanding the Fundamental Principles of Vector Network Analysis (Понимание основ векторного анализа цепей), номер публикации 5965-7707E, 2000.
26. D. V. Blackham, R. D. Pollard, An Improved Technique for Permittivity Measurements Using a Coaxial Probe// IEEE Trans. on Instr. Meas., vol. 46, No 5, Oct. 1997, pp. 1093- 1099.

27. Технический обзор, Agilent 85071E Materials Measurement Software (Программное обеспечение для измерения свойств материалов Agilent 85071E), номер публикации 5989-0222EN, 6 ноября 2003.
28. Фельдман Ю.Д. Dielectrics in Time Dependent Fields // Лекция. Казань: КГУ, 2011.
29. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии / Ю.А.Гусев. - Изд-во КГУ, 2008.
30. А. И. Коновалов, Образование наноассоциатов — ключ к пониманию физикохимических и биологических свойств высокоразбавленных водных растворов/ А. И. Коновалов, И. С. Рыжкина // Известия Академии наук. Серия химическая.- 2014.-Т.59,№3.
31. Особенности самоорганизации высокоразбавленных растворов (S), (R), (SR)метионинов, мочевины и гликольурилов на их основе/И. С. Рыжкина, С. Ю. Сергеева, а Э. М. Масагутова и др. // Известия Академии наук. Серия химическая.- 2015.-Т. № 9.
32. Изучение водных растворов производного каликс резорцинарина низких концентраций методом диэлектрической спектроскопии / И.В. Лунев, А. А. Хамзин, И. И. Попов, и др.// ДАН.- 2014.-Т. 455, № 6.- С. 656–660.
33. Петухова Н.А. Установки для измерения параметров диэлектриков / Н.А. Петухова. А.С. Куракин// Инновации в науке – 2015.-№44.-С.51-56.
34. Водные растворы амфифильного производного каликс резорцинарина низких концентраций: самоорганизация, физико-химические свойства и биологическая активность в нормальных и гипoeлектромагнитных условиях/ И.С. Рыжкина, Ю.В. Киселева, А.П. Тимошева, и др.// ДАН.- 2012.-Т. 447, №1. – С. 56.
35. Ахадов Я.Ю., Диэлектрические свойства чистых жидкостей/ Ахадов Я.Ю.- М.: изд. стандартов, 1972.