

УДК 534.22; 532.62

DOI 10.31554/978-5-7925-0544-5-2018-8-15

Симаков И.Г., Базарова С.Б.

Лаборатория физики молекулярных структур, ИФМ СО РАН

ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

Несмотря на множество работ, посвященных диэлектрическим исследованиям воды единство во взглядах на природу поляризации молекул воды в различных фазах, отсутствуют [1].

Для анализа многих технологических процессов необходимо исследование воды в граничной фазе. Исследования частотной зависимости диэлектрических свойств граничной воды позволяют получать необходимую информацию об её молекулярной структуре, межмолекулярных взаимодействиях, динамике и механизмах молекулярных процессов.

Под воздействием поверхностных сил (межфазного взаимодействия) при контакте твердой и жидкой фазы, в жидкости образуется переходный (граничный) слой. Структура жидкости в граничном слое, соответственно, физические свойства, такие как плотность, вязкость, сжимаемость, диэлектрическая проницаемость и др. отличаются от структуры и свойств жидкости в объемной фазе.

Эффекты структурирования явно выражены в граничных слоях полярных жидкостей [2,3]. Кроме изменений плотности в них возникает ориентационная структура, связанная с упорядочением ориентации диполей [4].

Было показано, что в адсорбированной воде при фиксированных значениях толщины жидкого слоя имеет место релаксационный процесс, что время диэлектрической релаксации (разное для соответствующих значений толщины слоя) существенно (на 2–3 порядка) больше, чем в объемной воде при той же температуре [5].

Особо чувствительными к изменению структуры свойствами полярной жидкости являются ее вязкость и диэлектрическая проницаемость [3]. При исследовании частотной зависимости диэлектрических характеристик граничной воды естественно

сравнивать ее с диэлектрическим спектром воды в объемной фазе. Диэлектрический спектр воды включает несколько областей релаксации. Релаксационные свойства воды в относительно низкочастотной области описываются теорией Дебая [4].

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости диэлектрика с полярными молекулами в области частот, соответствующих дипольной релаксации Дебая, может быть представлена выражением, в котором ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\varepsilon_f = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}$$

где ε_f ; ε_s , ε_∞ – соответственно низко – и высокочастотный предел области дисперсии; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота; τ – время релаксации.

По современным представлениям дипольная релаксация Дебая (область I) (рис. 1) обусловлена диффузионными перемещениями молекул воды, сопровождающимися разрывом и образованием их водородных связей. Полагается, что происхождение области II обусловлено уже мономерными молекулами воды, поляризация которых имеет чисто ориентационную природу [4].

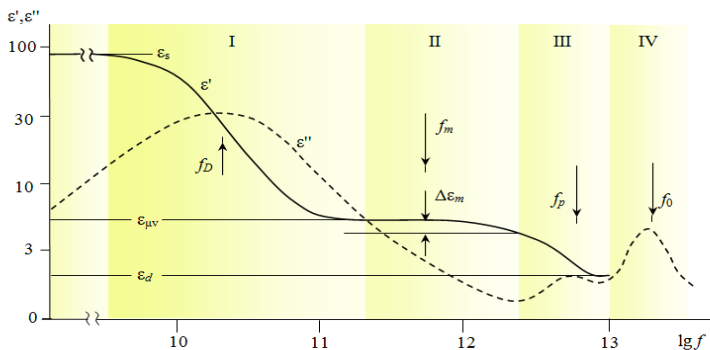


Рис. 1. Диэлектрический спектр воды: частотные зависимости ε' (сплошная линия) и ε'' (штриховая). Здесь ε_s , $\varepsilon_{\mu v}$ и ε_d – статическая, микроволновая и деформационная диэлектрические проницаемости соответственно.

Как видно из рисунка в первом приближении достаточно учесть дипольную релаксацию, отвечающую области частот (10^{10} –

10^{11} рад/с), резонансное поглощение в инфракрасной части спектра от (10^{13} – 10^{14} рад/с) и ближней ультрафиолетовой (10^{16}) части спектра.

В области дипольной релаксации используются методы, основанные на измерении емкости измерительного конденсатора (например, волноводные, резонансные, мостовые схемы и т.д.) [5,6].

К сожалению, метод измерительного конденсатора совершенно не подходит для измерения диэлектрических свойств граничных слоев.

Например, в случае адсорбционного слоя воды, эквивалентная схема измерительного конденсатора может быть представлена, в виде трех, включенных последовательно конденсаторов. Суммарная емкость которого, меньше наименьшего конденсатора. Величина изменения емкости конденсатора с адсорбционным слоем будет за пределами погрешности измерения общей емкости C .

Необходимо выбрать инструмент исследования диэлектрической проницаемости адсорбированной воды.

Как следует из рисунка 2, области дисперсии граничной воды находятся в диапазоне от 10^4 Гц до 10^9 Гц, поэтому для ее исследования можно использовать поверхностные акустические волны, которые распространяются по поверхности пьезоэлектрической подложки, нагруженной адсорбционным слоем. Диапазон частот ПАВ 10^5 – 10^9 Гц [7].

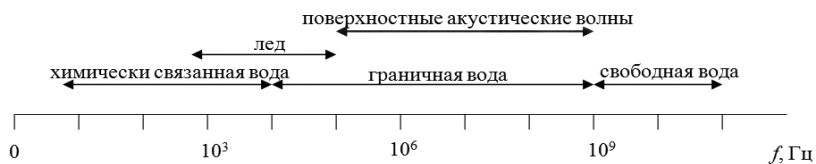


Рис. 2. Области дисперсии диэлектрической проницаемости различных форм влаги на шкале частот.

Взаимодействие ПАВ со слоистой системой «тонкий (адсорбционный) слой – пьезоэлектрическая подложка» при малой толщине жидкого слоя описывается дисперсионным уравнением.

Относительное изменение скорости ПАВ пропорционально толщине жидкого (адсорбционного) слоя. Коэффициент A учитывает возмущения условий распространения ПАВ, имеющие механическую природу, а коэффициент B – электрическую [8, 9]:

$$-\frac{\Delta v}{v} = (A + B) \frac{h}{\lambda} = \left(\frac{\rho_f v_f}{\rho_s v_s} \cdot \text{tg}\theta + \pi K^2 \frac{\varepsilon_p \varepsilon_f}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}$$

где ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и плотность твердого тела, ε_p , ε_f – относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика $\varepsilon_p = (\varepsilon_{yy}\varepsilon_{zz} - \varepsilon_{yz}^2)^{1/2}$ и жидкости, $\theta = \arccos(v_f/v_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в слое жидкости, v_f – скорость звука в жидкости, v_s – скорость поверхностной волны, K – коэффициент электромеханической связи. Для волн рэлеевского типа $K^2 = 2(v_\infty - v_0)/v_\infty$ (здесь скорость ПАВ в случае «закороченной» v_0 и «свободной» v_∞ поверхности).

Это выражение (с учетом теории диэлектрической релаксации Дебая) позволяет определять диэлектрические характеристики адсорбированной жидкости.

Как видно из данного уравнение изменение скорости ПАВ зависит от акустических, так и от диэлектрических параметров слоистой системы.

При малых значениях толщины жидкого слоя, когда справедливо линейное приближение, действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое связаны с затуханием α и изменением скорости Δv поверхностных акустических волн выражениями [10]:

$$\varepsilon' = \frac{2(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{\Delta v}{h\omega} - \frac{\rho_f}{2\pi\rho_s} \sqrt{1 - \frac{v_f^2}{v_s^2}} \right),$$

$$\varepsilon'' = \frac{2(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{2\alpha v_s^2}{h\omega^2} - \frac{\rho_f v_f \alpha_f}{\pi\rho_s \omega \sqrt{1 - v_f^2/v_s^2}} \right).$$

где α_f – коэффициент ослабления звука в жидкости, учитывающий потери на вязкое трение (в воде $\alpha_f/f^2 = 25 \cdot 10^{-17}$ Нп/см).

Таким образом, измеряя изменение скорости и затухания ПАВ можно определить действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости адсорбированной воды. Примеры определения диэлектрических характеристик с использованием ПАВ представлены на следующем слайде.

Экспериментально акустоэлектронный метод исследования диэлектрических характеристик был апробирован на адсорбированной воде (рис. 3). Как известно, во влажной газовой среде на поверхности твердого тела в результате адсорбции образуется тонкий слой жидкости. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и состояния адсорбирующей поверхности. Необходимое давление пара в зоне адсорбции задавали, варьируя разность температур парообразующей жидкости (воды) и адсорбирующей поверхности [11]. Для определения относительного давления пара приемлемо воспользоваться уравнением Клапейрона – Клаузиуса [3]:

$$\ln \frac{p}{p_s} = -\frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

где Q и R – теплота испарения (конденсации) и газовая постоянная полярной жидкости.

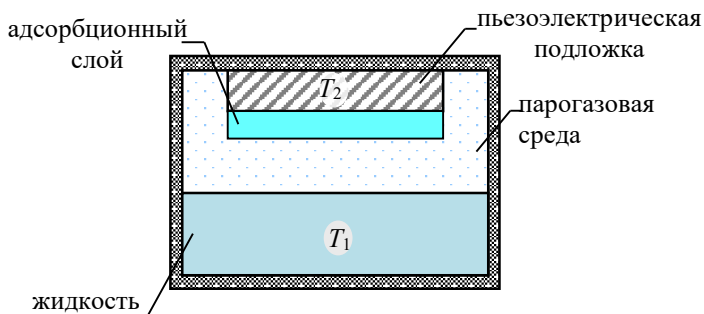


Рис. 3. Схема измерительной ячейки

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления ее пара (соответственно, толщины адсорбционного слоя) показана на рис. 4. Кривая 1 соответствует частоте $f = 43,2$ МГц, а кривая 2 – 388,8 МГц. Характер зависимости указывает на наличие релаксационного

процесса со временем релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с. Ближайшим по времени релаксационным процессом (со временем релаксации порядка 10^{-10} с) в объемной воде является дипольная диэлектрическая релаксация (релаксация Дебая) [10].

С ростом частоты ПАВ область релаксационного изменения диэлектрической проницаемости адсорбированной воды смещается в область более высоких значений давления пара. Характер кривой остается практически неизменным. Поскольку толщина адсорбционного слоя экспоненциально зависит от давления пара p/p_s , следовательно, одинаковому изменению диэлектрической проницаемости при более высокой частоте соответствует большая область изменения толщины адсорбционного слоя.

В исследованном диапазоне частот (20–400 МГц) экспериментально обнаружена аномалия дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды, обусловленная дипольной релаксацией. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой (лед), в жидкой и граничной фазах представлена на рис. 4. Кривые 1, 2, 3 дисперсии диэлектрической проницаемости соответственно льда, адсорбированной воды и жидкой воды построены с использованием действительной части уравнения Дебая. Экспериментальные данные диэлектрической проницаемости адсорбированной воды (маркеры на рис.) были получены с использованием уравнений (1) и (2) [10].

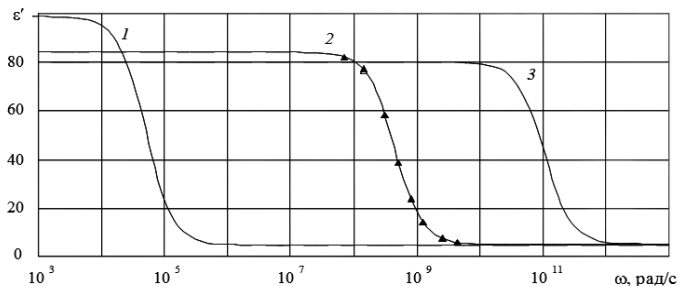


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах от частоты
 1 – лед при температуре 0 °С, 2 – адсорбированная вода (20 °С, $p/p_s = 0,7$), 3 – вода (20 °С)

Существенное увеличение времени дебаевской релаксации вероятнее всего вызвано изменением структуры воды в слое под влиянием поля поверхностных сил кристалла. Из анализа экспериментальных данных следует, что дисперсия диэлектрической проницаемости адсорбированной воды достаточно хорошо описывается уравнением Дебая. Можно предположить, что с уменьшением толщины адсорбционного слоя и температуры жидкости структурирующее воздействие адсорбирующей поверхности усиливается, именно это приводит к возрастанию вязкости и времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды.

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Процесс диэлектрической релаксации в адсорбированной воде, как и в случае объемной воды, может быть описан уравнением Дебая;
2. Диэлектрические свойства воды в граничной фазе занимают промежуточные значения между соответствующими свойствами льда и объемной воды;
3. Время диэлектрической релаксации в адсорбированной воде больше, чем в воде объемной жидкой фазы;
4. Для исследования диэлектрических свойств адсорбированной воды могут успешно использоваться ПАВ - упругие волны, распространяющиеся по поверхности пьезоэлектрика.

Список литературы

1. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии. Уч. Пособие. Казань. 2008. – 112 с.
2. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Коллоидный журнал. 1996. Т.58, №6. С. 725–737.
3. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журнал. 2000. Т.62, №5. С.581–589.
4. Потапов А.А. Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 336 с.
5. Шахпаронов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Изд-во Московского университета. 1963. – 281 с.

6. И.А. Малышкина. Основы метода диэлектрической спектроскопии. Учебное пособие. - М.: Физический факультет МГУ, 2012. – 80 с.

7. Аузин А.А., Зацепин С.А. О дисперсии диэлектрической проницаемости геологической среды (применительно к интерпретации материалов георадиолокации) // Вестник ВГУ. Серия: Геология. 2015. № 4. С. 122–127.

8. Исследование диэлектрической релаксации воды в граничной фазе / Симаков И.Г., Гомбоев Р.И. // Сборник трудов по материалам IX конференции молодых ученых «Байкальская школа по фундаментальной физике». – Иркутск. – 2006. – С. 232–235.

9. Доржин Г.Б., Симаков И.Г. Акустическое исследование адсорбированных слоев жидкостей // Акуст. журн. 2002. Т.48. № 4. С. 499–503.

10. Симаков И.Г., Гулгенов Ч.Ж. Акустоэлектронные методы исследования параметров граничных слоев жидкостей // Вестник БНЦ СО РАН. 2012. №2 (6). С. 184–192.