

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СПЕКТРОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДНЫХ СМЕСЕЙ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В ОБЛАСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ

Приводятся температурные зависимости диэлектрической проницаемости воды, метилового спирта и их смесей в интервале объемных концентраций $0 < x < 100\%$ с интервалом 10% в диапазоне температур 220 – 320 К с шагом 1 К для частот 490, 604, 840 и 980 МГц. Описана автоматизированная установка с использованием нерегулярного микрополоскового резонатора. Случайная погрешность измерений составила 2 – 3% для ϵ' и 5 – 7% для ϵ'' .

Экспериментальные исследования температурных зависимостей комплексных значений диэлектрической проницаемости $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ полярных жидкостей в микроволновой области позволяют получить важную информацию о процессах поляризации, которая может быть использована как для оценки теоретических представлений о фундаментальных характеристиках веществ, так и в практических целях. В частности, на основании таких исследований решаются проблемы контроля качества продукции пищевой, химической, медицинской и других отраслей промышленного производства [1]. Сведения о поведении диэлектрической проницаемости в области диэлектрической релаксации лежат в основе современных физических представлений о структуре полярных жидкостей и о механизме их взаимодействия с электромагнитным полем. К сожалению, к настоящему времени единого взгляда на эти вопросы не сформировалось. Поляризацию объясняют наличием ориентационных *D*- и *L*-дефектов, которые производятся перескоком атомов водорода на водородные связи соседей [2] либо деформацией или разрывом Н-связей [3]. Однако эти модели лишь качественно объясняют электрофизические свойства полярных жидкостей. Определенного успеха достигла протонно-активационная модель для жидкой воды [4], согласно которой протон на линии водородной связи статистически может занимать два приблизительно равновероятных положения, разделенных относительно небольшим потенциальным барьером. Протон непрерывно совершает флуктуационные скачки из одного положения в другое, которые вызывают соответствующие флуктуации электронной плотности, а следовательно, и флуктуации дипольного момента каждой молекулы воды. Наличие флуктуирующего диполя является необходимым и достаточным условием для формирования ориентационной поляризации. В отсутствие внешнего поля протонный беспорядок в воде дает статистически нулевой электрический момент. При наложении поля вероятности нахождения протона в каждом из двух возможных положений неодинаковы, что приводит к возникновению электрического момента вещества, выделенного в направлении поля, и тем самым к возникновению диэлектрической поляризации.

Вода является членом гомологического ряда одноатомных спиртов $(\text{CH}_2)_n \text{НОН}$ при $n = 0$ [4]. Спирты, как и вода, также обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости, поскольку в них осуществляется один механизм поляризации: Н-связи удерживают выделенное направление диполя молекулы в течение времени их «жизни», тем самым обеспечивая многократную поляризацию каждой молекулы,

которая обеспечивается активационно-флуктуационным механизмом теплового движения протонов. У воды, естественно, самое большое значение диэлектрической проницаемости, поскольку наибольшая плотность Н-связей. С ростом *n* диэлектрическая проницаемость падает.

Температурные зависимости спектров диэлектрической проницаемости чистых спиртов и воды измерялись неоднократно, как и бесконечно разбавленные смеси спиртов в неполярном растворителе. Систематического исследования электрофизических свойств водоспиртовых смесей в микроволновой области при изменении температуры практически не производилось. В [5] приводятся немногочисленные результаты отдельных измерений, в [6] – значения диэлектрической проницаемости водоспиртовых смесей четырех составов для пяти температур, в [7] расширен диапазон концентраций, но измерения производились при одной температуре.

В связи с этим перед данной работой было поставлена цель – провести измерения комплексных значений диэлектрической проницаемости водоспиртовых смесей в интервале объемных концентраций $0 < x < 100\%$ с интервалом 10% в диапазоне температур 220 – 320 К с шагом 1 К в области диэлектрической релаксации.

Исследования производились на автоматизированной установке с использованием трех нерегулярных микрополосковых резонаторов (НМПП) [8,9]. Блок-схема установки приведена на рис.1.

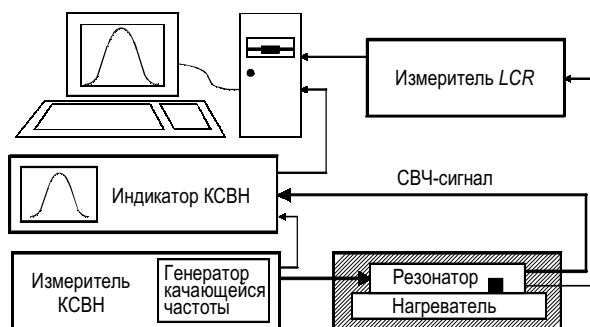


Рис. 1. Блок-схема автоматизированной установки

Каждый резонатор представляет собой два одинаковых отрезка микрополосковых линий длиной l_2 , соединенных между собой отрезком несимметричной воздушной полосковой линии длиной $2l_1$, размещённых на металлической пластине и подключённых к линиям передачи через ёмкости связи. В качестве подложки в отрезках микрополосковых линий используется СВЧ-керамика с высокой диэлектрической

проницаемостью – Т-150 или ТБНС, толщина подложек и величина зазора воздушной полосковой линии одинаковы и равны 1мм. Образец исследуемой жидкости заливается в воздушный зазор, образованный отрезком несимметричной воздушной линии, заполняя его по всей длине и высоте (таблица).

Внесение образца с диэлектрической проницаемостью $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$ в воздушную полость резонатора и воздействие на образец температурой вызывает сдвиг резонансной частоты ΔF и изменение интенсивности резонансных пиков ΔP . Эти полученные в опыте данные сравниваются с результатами решения прямой задачи, то есть с вычисленными значениями ΔF и ΔP по заданным наборам ϵ' и ϵ'' .

НМПР позволяет производить измерение ϵ^* в «неудобном» участке электромагнитного излучения на стыке методов, использующих сосредоточенные элементы и системы с распределенными электромагнит-

ными параметрами. Измерительная ячейка заключена в пенопластовый термостат. Монотонное изменение температуры обеспечивается испарением жидкого азота, который наливается на дно термостата. Скорость охлаждения зависит от количества жидкого азота, повышение температуры регулируется нагревательным прибором. Измерение температуры осуществляется при помощи терморезистора типа СТ3-19, сопротивление которого определяется цифровым L,C,R-измерителем Е7-8. С выхода прибора «К регистрирующему устройству» 24-разрядный цифровой сигнал в двоично-десятичном коде подается на цифровой вход устройства сбора данных, установленного на шину ISA материнской платы компьютера. Терморезистор закреплён в непосредственной близости от образца на массивной металлической пластине НМПР, обеспечивающей равномерное нагревание всего объема образца.

Параметры используемых резонаторов

Резонатор	l_2 , мм	$2l_1$, мм	Ширина полосок, мм	Емкости связи, пФ	Нагруженная добротность	Рабочие частоты, МГц
1	26	10	5	3.6	60	490 (II мода) 980 (IV мода)
2	20	10	3	5.1	30	604 (II мода)
3	24	5	4	5.6	40	840 (II мода)

С разъема «Самописец» индикатора Я2Р-67 панорамного измерителя КСВН РК2-47 напряжение, пропорциональное прошедшей через резонатор мощности P , передается на вход АЦП, также установленного на шину ISA материнской платы компьютера. Одновременно на другой вход АЦП с этого же разъема индикатора подается пилообразное напряжение, управляющее изменением частоты генератора качающейся частоты. Зависимость частоты генератора F от напряжения U развертки определяется перед каждой серией измерений частотомером ЧЗ-54 с блоком ЯЗЧ-51.

Накопление точек зависимости $P(F)$ происходит до тех пор, пока их количество не станет равным некоторому заданному числу (например 200 точек) или пока температура не выйдет за пределы заданной окрестности. Если два значения частоты оказываются ближе друг к другу, чем на 0,1 % диапазона качания, то соответствующие им значения мощности P усредняются. По завершении измерения находится максимум полученной зависимости $P(F)$. Для этого вершина резонансной кривой по уровню 30% от максимального значения аппроксимируется методом наименьших квадратов полиномом четной (4 – 8) степени, максимум которого определяется методом «золотого сечения» [10].

Случайная погрешность измерений составила 2 – 3% для ϵ' и 5 – 7% для ϵ'' .

Для приготовления смесей использовался метиловый спирт естественной влажности и деионизированная вода. Величина объемной концентрации контролировалась определением плотности на аналитических весах. Расхождение со справочными данными не превышает 1%.

На рис. 2 приведена температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости деионизированной воды. Видно, что в области фазового

перехода ($T = 273$ К) наблюдается резкий скачок, вызванный скачкообразным изменением времени релаксации, которое у льда и воды различается на четыре порядка.

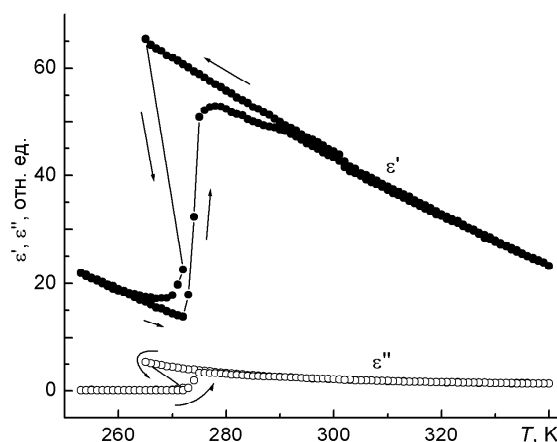


Рис. 2. Температурная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости деионизированной воды на частоте 490 МГц

При смене направления изменения температуры от низких температур к высоким отмечается гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода.

На рис. 3 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости водоспиртовых смесей, измеренные на разных частотах. Видно, что на смесях от 10 до 40 объемных процентов наблюдается скачкообразное изменение действительных составляющих диэлектрической проницаемости и излом на графиках для мнимых составляющих.

При температурах, где наблюдается такое поведение диэлектрической проницаемости, происходит за-

мерзание смеси. С ростом концентрации метилового спирта температура замерзания падает приблизительно со скоростью 0,6 К на 1 объемный %.

При концентрациях метилового спирта более 40% уверенно определяется область диэлектрической ре-

лаксации, которая смещается в область низких температур со скоростью 0,5 К/%. Сравнение с температурами максимального значения мнимой составляющей, приведенными в [6], показало среднее отличие в 1,3 К.

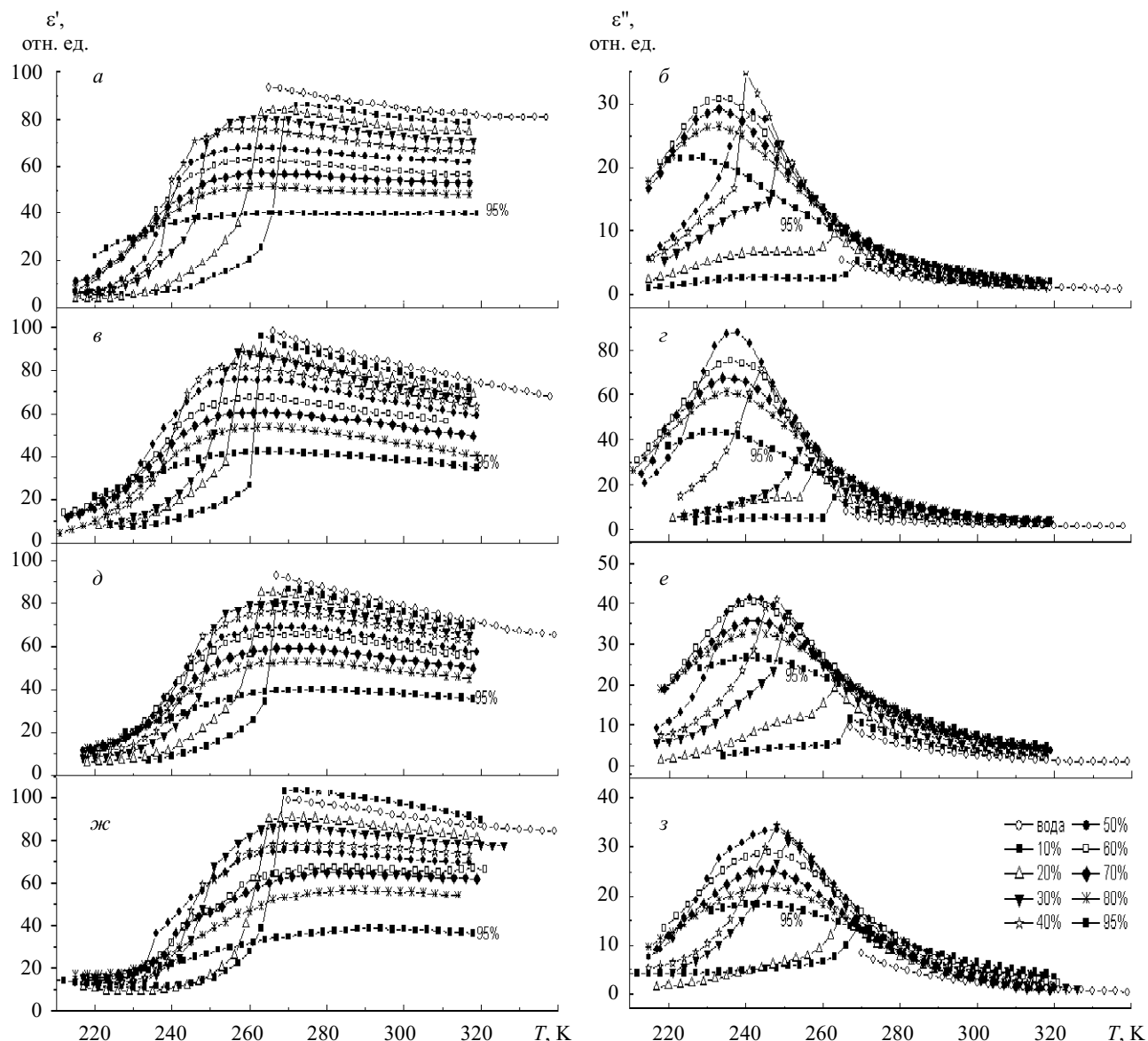


Рис. 3. Температурные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости водоспиртовых смесей, измеренные на различных частотах: слева – действительные части, справа – мнимые части: а, б – 490; в, в – 604; д, e – 840; ж, з – 980 МГц

ЛИТЕРАТУРА

1. *Потапов А.А.* Диэлектрический метод исследования вещества. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1990. 225 с.
2. *Маэно Н.* Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
3. *Kaatz U., Pottel R., Wallusch A.* A new automated waveguide system for the precise measurement of complex permittivity of low-to-high-loss liquids at microwave frequencies // Meas. Sci. Technol. 1996. V.6. P. 1201–1207.
4. *Потапов А.А.* Диэлектрические свойства воды и протонно-активационный механизм поляризации // ЖОХ. 1993. Т. 63. Вып. 5. С. 1461–1471.
5. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства бинарных растворов: Справочник. М.: Наука, 1977. 400 с.
6. *Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G.J.* The dielectric properties of alcohols-water solutions. I. The alcohols rich region // J. Chem. Phys. 1983. V.78. No. 1. P. 365–372.
7. *Satoru Mashimo, Shinichi Kuwabara, Shin Yagihara* The dielectric relaxation of mixtures of water and primary alcohol // J. Chem. Phys.– 1989.– V.90.– №6.– P. 3292 – 3294.
8. А.с. № 1720032. G 01 R 27/26 БИ. 1992. № 10 / Б.А. Беляев, В.А. Журавлёв, В.И. Сусяев и др. Ячейка для измерения диэлектрических постоянных жидкостей.
9. *Беляев Б.А., Журавлёв В.А., Сусяев В.И. и др.* Исследование электромагнитных параметров бикомплексных сред на СВЧ с помощью нерегулярного микрополоскового резонатора / Препринт № 735-Ф. Красноярск: Институт физики СО РАН, 1994.
10. *Мудров А.Е.* Численные методы для ПЭВМ на языках Бейсик, Фортран и Паскаль. Томск: МП «Раско», 1991. 256 с.