

УДК 534.22; 532.62

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ ВОДЫ В ГРАНИЧНОЙ ФАЗЕ

И.Г. Симаков, Р.И. Гомбоев

RESEARCH OF DIELECTRIC RELAXATION OF WATER IN A BOUNDARY PHASE

I.G. Simakov, R.I. Gomboev

Акустоэлектронным методом выявлена аномалия дисперсии диэлектрической проницаемости воды, адсорбированной на поверхности ниобата лития. Обнаружено существенное увеличение времени диэлектрической релаксации, которое вызвано влиянием поля поверхностных сил кристалла на воду в граничной фазе. Из анализа экспериментальных данных следует, что дисперсия диэлектрической проницаемости адсорбированной воды достаточно хорошо описывается уравнением Дебая.

Acoustic electronic method reveals the anomaly of a dispersion of dielectric permeability of water adsorbed on the surface of niobates lithium. The essential increase of dielectric relaxation time is revealed. This increase is caused by influence of the field of superficial forces of a crystal on water in a boundary phase. From the analysis of experimental data follows that the dispersion of dielectric permeability of adsorbed water is well described by Debit equation.

Вода относится к числу наиболее сложных объектов для описания диэлектрических свойств. Молекулы воды в жидкой фазе образуют высокоорганизованную надмолекулярную структуру – трехмерную приближенно-тетраэдрическую сетку водородных связей, которая существует в жидкой воде во всем интервале температур и давлений. Наблюдаемые диэлектрические свойства воды в твердом, жидком и газообразном состояниях часто воспринимаются как аномальные. Концепция ориентационной поляризации, лежащая в основе известных теорий диэлектрической поляризации жидкостей и растворов, для воды совершенно непригодна. Мономолекулярный характер поляризации почти полностью утрачивается и сменяется протонным механизмом поляризации [1].

В результате действия в структурированной системе молекул воды тепловых флуктуаций протоны могут перескакивать на «чужие» водородные связи (это эквивалентно повороту молекул воды на угол $\sim 120^\circ$), появляются ориентационные *D*- и *L*-дефекты [2]. Согласно установившимся на сегодняшний день воззрениям, протон на линии водородной связи статистически может занимать два приблизительно равновероятных положения, разделенных относительно небольшим потенциальным барьером [2]. Непрерывно совершаемые протоном скачки из одного положения в другое вызывают соответствующие флуктуации электронной плотности, следовательно, и флуктуации дипольного момента каждой из молекул воды. Именно флуктуирующие диполи обеспечивают существование ориентационной поляризации. При наложении внешнего электрического поля нарушается равная вероятность пребывания протона в каждом из двух положений на линии водородной связи. Это приводит к возникновению диэлектрической поляризации. Тепловые флуктуации периодически выносят протон на вершину энергетического барьера, разделяющего равновероятные положения протона. Тем самым молекуле воды обеспечивается переход в газоподобное состояние, для которого правомерно ланжевеновское описание. По своему макроскопическому проявлению такой «протонный» электрический момент воды, индуци-

рованный внешним полем, не отличается от ориентационного электрического момента в «обычных» жидкостях. Именно активационно-протонный механизм поляризации, предложенный автором [1], позволяет альтернативно анализировать диэлектрические свойства воды в твердой и жидкой фазе.

Во влажной газовой среде на поверхности твердого тела (на границе твердой и газовой фазы) адсорбируется граничный слой воды. Известно, что структура граничных слоев полярных жидкостей видоизменена в результате воздействия силового поля твердой поверхности [3]. Наиболее чувствительными к изменению структуры свойствами полярной жидкости являются ее вязкость и диэлектрическая проницаемость [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]. В полярной жидкости (воде) зависимыми от частоты параметрами могут быть как вязкость, так и диэлектрическая проницаемость. Область частот диэлектрической релаксации жидкости находится ниже области частот вязкоупругой релаксации, и поэтому наиболее вероятным зависимым от частоты параметром является диэлектрическая проницаемость воды [6].

Частотная зависимость комплексной диэлектрической проницаемости диэлектрика с полярными молекулами, в частности воды и льда, в области частот, соответствующих ориентационной релаксации Дебая, может быть представлена уравнением [7]

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

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости ε_f ; ε_s , ε_∞ – соответственно низко- и высокочастотный предел области дисперсии; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота; τ – время релаксации.

В качестве инструмента исследования диэлектрических характеристик адсорбированной воды

удобно использовать поверхностные акустические волны рэлеевского типа (ПАВ). При малых значениях толщины жидкого слоя для затухания и относительного изменения скорости ПАВ справедливо линейное приближение [6]. Действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое связаны с затуханием α и изменением скорости Δv поверхностных волн следующими выражениями:

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

$$\epsilon'' = \frac{2(\epsilon_p + 1)^2}{K^2 \epsilon_p} \left(\frac{2\alpha v_s^2}{h\omega^2} - \frac{\rho_f v_f \alpha_f}{\pi\rho_s \omega \sqrt{1 - v_f^2/v_s^2}} \right), \quad (3)$$

где α_f – коэффициент ослабления звука в жидкости, учитывающий потери на вязкое трение (в воде $\alpha_f/f^2 = 25 \cdot 10^{-17} \text{ c}^2/\text{см}$), ρ_f , v_f – плотность жидкости и скорость звука в ней, ρ_s , v_s – плотность подложки и скорость ПАВ, K , ϵ_p – коэффициент электромеханической связи и диэлектрическая проницаемость пьезоэлектрической подложки.

Для экспериментального исследования дисперсии диэлектрической проницаемости в качестве адсорбирующей поверхности использовали полированную очищенную в тлеющем разряде поверхность подложки YZ-среза ниобата лития. Подложка помещалась в измерительную ячейку, в которой поддерживались заданные температура и влажность. Процедура измерения диэлектрической проницаемости заключалась в определении затухания и изменения скорости ПАВ и вычислении значений ϵ' и ϵ'' в соответствии с соотношениями (2), (3). Измерения проводились на фиксированных частотах в диапазоне 20–450 МГц. Толщина слоя h определялась по параметрам эллиптической поляризации отраженного света.

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от относительного давления ее пара показана на рис. 1. Кривая 1 соответствует частоте $f = 43.2$ МГц, а кривая 2 – 388.8 МГц. Характер зависимости указывает на наличие релаксационного процесса со временем релаксации $\phi \sim 10^{-8}$ с. Ближайшим по времени релаксационным процессом (со временем релаксации порядка 10^{-10} с) в объемной воде является ориентационная диэлектрическая релаксация (релаксация Дебая).

В большей мере различный характер имеет зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости (ось ординат) адсорбированной воды от частоты (ось абсцисс), представленная на рис. 2. Здесь цифрами от 1 до 9 обозначены кривые зависимостей $\epsilon'(f)$ для различных значений относительного давления пара. Кривые соответствуют следующим фиксированным значениям p/p_s : 1 – ($p/p_s = 0.001$); 2 – ($p/p_s = 0.55$); 3 – ($p/p_s = 0.6$); 4 – ($p/p_s = 0.65$); 5 – ($p/p_s = 0.7$); 6 – ($p/p_s = 0.75$); 7 – ($p/p_s = 0.8$); 8 – ($p/p_s = 0.85$); 9 – ($p/p_s = 0.98$). Диапазон используемых частот ПАВ, и следовательно диапазон электрического сигнала, составляет 20–400 МГц.

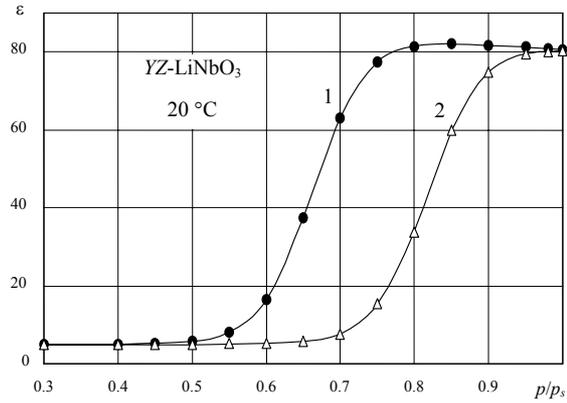


Рис. 1. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления пара. 1 – $f = 43.2$ МГц; 2 – $f = 388.8$ МГц

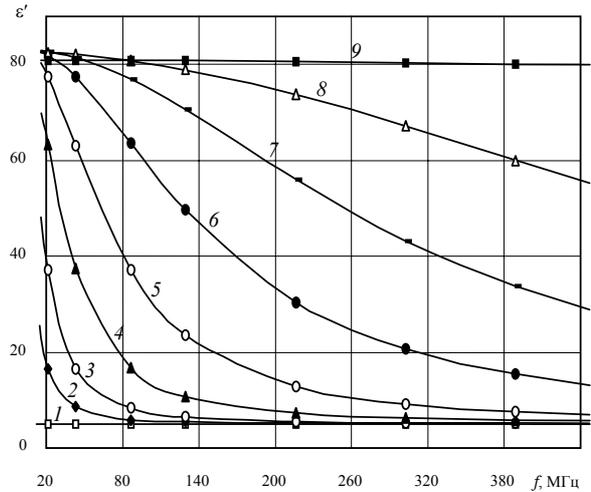


Рис. 2. Частотная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды.

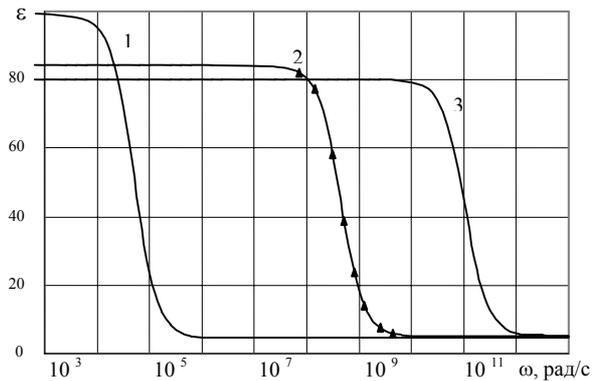


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах. 1 – лед при температуре 0 °С, 2 – адсорбированная вода (20 °С, $p/p_s = 0.7$), 3 – вода (20 °С).

Из анализа рисунка следует, что используемый в эксперименте диапазон частот не охватывает полностью область диэлектрической релаксации адсорбированной воды ни при каких фиксированных значениях относительного давления пара или толщины адсорбционного слоя.

Рассматривая особенности кривых 2–8 на рис. 2, можно прийти к выводу, что для описания диэлектрической релаксации адсорбированной воды при фиксированном значении адсорбционного слоя необходимо существенно больший диапазон частот. Очевидно, что характер дисперсионной зависимости можно выявить при логарифмическом представлении частотной шкалы. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой (лед), в жидкой и граничной (адсорбированная вода) фазах представлена на рис. 3. Кривые 1, 2, 3 дисперсии диэлектрической проницаемости соответственно льда, адсорбированной воды и жидкой воды построены с использованием действительной части уравнения Дебая (1).

Было предположено, что поскольку уравнение Дебая хорошо описывает частотную зависимость диэлектрической проницаемости в твердом и жидком состояниях, то оно пригодно и для описания дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды. Точки на кривой 2 соответствуют экспериментально измеренным значениям диэлектрической проницаемости адсорбированной воды.

Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды представлена на рис. 4. Теоретические кривые 1, 2, 3 дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды при значениях относительного давления пара соответственно 0.6, 0.7 и 0.8 построены с использованием мнимой части уравнения Дебая (1). Экспериментальные значения (точки на кривых 1, 2, 3) определены с применением уравнения (3) из экспериментальных изотерм относительного изменения скорости и затухания ПАВ.

Диапазон используемых частот не охватывает всю область релаксации мнимой части диэлектрической проницаемости. Характерный максимум наблюдается в достаточно узком диапазоне значений относительного давления пара, и величина максимума незначительно изменяется при вариации p/p_s . Эти особенности экспериментальных кривых позволяют по аналогии восстановить недостающие участки дисперсионных зависимостей.

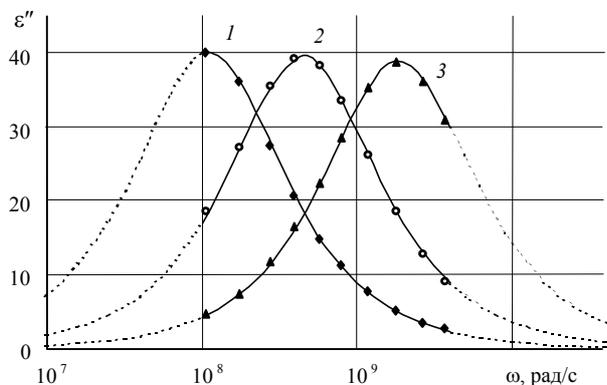


Рис. 4. Дисперсия мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды. Экспериментальные (—) и теоретические (----) кривые: 1 – при $p/p_s = 0.6$; 2 – при $p/p_s = 0.7$; 3 – при $p/p_s = 0.8$.

Из анализа рисунков следует, что дисперсия диэлектрической проницаемости воды в адсорбированном слое достаточно хорошо описывается уравнением Дебая. Основной вклад в поляризацию адсорбированной воды вносят самые подвижные наиболее удаленные от поверхности твердого тела молекулы слоя. Наблюдается заметное увеличение статической диэлектрической проницаемости адсорбированной воды по сравнению с аналогичными параметрами объемной воды. Значительно увеличивается вязкость воды в адсорбционном слое η , определяемая в теории Дебая выражением [7]:

$$\eta = \tau \frac{kT}{4\pi r^3},$$

где r – радиус молекулы воды; k – постоянная Больцмана; T – температура.

Релаксационные параметры воды в твердом, жидком и граничном состояниях

Фазовое состояние	ϵ_s	ϵ_∞	τ, c	$\eta, mPa \cdot c$
лед, 0 °C	99.03	4.7	$2 \cdot 10^{-5}$	—
адсорб. вода $h \approx 2.8$ нм, 20 °C	84.17	5.11	$4.45 \cdot 10^{-9}$	494.0
адсорб. вода $h \approx 10$ нм, 20 °C	80.92	5.19	$4.18 \cdot 10^{-11}$	4.640
вода при 0 °C	87.74	5.1	$1.61 \cdot 10^{-11}$	1.787
вода при 20 °C	80.10	5.2	$9.43 \cdot 10^{-12}$	1.002

Релаксационные параметры адсорбированной воды сравниваются с параметрами льда и воды в жидкой фазе в таблице. С уменьшением толщины граничного слоя структурирующее воздействие адсорбирующей поверхности увеличивается. Это приводит к возрастанию вязкости и времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды. Поскольку энергия активации релаксационного процесса $E(h)$ зависит от толщины адсорбционного слоя, зависимость времени релаксации адсорбированной воды от температуры $\tau \sim \exp(E(h)/kT)$ более сложная, чем для объемной воды в жидкой фазе. Влияние поверхности твердого тела проявляется в том, что структура и физические свойства воды в граничной фазе отличаются от структуры и соответствующих свойств объемной воды в жидкой фазе. Адсорбированная вода, подобно льду, структурирована вследствие интенсивного образования водородных связей. По степени упорядоченности структура адсорбированной воды, вероятнее всего, занимает промежуточное состояние между структурой объемной воды и структурой льда.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Потапов А.А. Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 336 с.
2. Маэно Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 231 с.
3. Чураев Н.В. Тонкие слои жидкостей // Коллоидный журн. 1996. Т. 58, № 6. С. 725–737.
4. Чураев Н.В. Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журн. 2000. Т. 62, № 5. С. 581–589.

5. Симаков И.Г., Доржин Г.Б. Поверхностные акустические волны в многофазной системе // Акустика неоднородных сред / Новосибирск: Институт гидродинамики СО РАН, 1999. Вып. 115. С. 132–135.

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

7. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М.: Наука, 1964. 551 с.

*Отдел физических проблем БНЦ СО РАН, Улан-Удэ,
lmf@ofpsrv.bsc.buryatia.ru*