

УДК 534.22; 532.62
DOI 10.18101/2306-2363-2018-2-3-92-97

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ

© **Симаков Иван Григорьевич**

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: simakov-bsc@rambler.ru

© **Гулгенов Чингис Жаргалович**

кандидат технических наук, научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: chingisbarga@gmail.com

© **Базарова Саяна Бимбаевна**

аспирант,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
E-mail: baz_say@mail.ru

Продemonстрирована возможность применения поверхностных акустических волн в качестве инструмента исследования диэлектрических характеристик адсорбированной воды. Показано, что частотная зависимость диэлектрических характеристик адсорбированной воды хорошо согласуется с уравнением Дебая. Представленный в работе метод может успешно дополнять существующие методы исследования диэлектрических характеристик граничных слоев жидкостей и релаксационных процессов в них.

Ключевые слова: адсорбционный слой; адсорбированная вода; диэлектрическая проницаемость; полярная жидкость; поверхностные акустические волны; диэлектрическая релаксация; акустоэлектрический метод.

В газовой среде, содержащей пар полярной жидкости, на поверхности твердого тела образуется граничный слой адсорбированной жидкости. Граничными слоями называются жидкие прослойки между двумя твердыми фазами, а также, смачивающие и адсорбционные плёнки полярных жидкостей. Структура жидкости в граничном слое, соответственно, её физические свойства, такие как диэлектрическая проницаемость, вязкость, плотность, сжимаемость и др. отличаются от структуры и свойств жидкости в объемной фазе. Эффекты структурирования наиболее заметно выражены в граничных слоях полярных жидкостей. Кроме изменения плотности в них возникает ориентационная структура, связанная с упорядочением ориентации диполей [1, 2].

Процесс формирования граничного слоя полярной жидкости является типичным поверхностным процессом. Следовательно, для изучения теплофизических параметров жидкости в граничной фазе необходимо использовать инструмент исследования, чувствительный к изменению физических свойств, как самой жидкости, так и твердой поверхности. Важным инструментом исследования со-

стояния твердой среды могут быть упругие волны. Для исследования граничных слоев можно использовать упругие поверхностные волны (например, волны рэлеевского типа), которые весьма чувствительны к изменению параметров приповерхностной области твердого тела [2-4].

Дисперсия поверхностных акустических волн при взаимодействии с тонким слоем жидкости, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрика, описывается уравнениями (1), (2). Относительное изменение скорости $\Delta V/V$ и затухание ПАВ α пропорциональны толщине жидкого слоя. Коэффициенты пропорциональности этих уравнений аддитивно учитывают механическую и электрическую природу возмущения условий распространения ПАВ [2, 5]:

$$-\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s} \cdot \operatorname{tg} \theta + \pi K^2 \frac{\varepsilon_p \varepsilon'}{(\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

$$\alpha = \left(\beta \frac{\rho_f}{\rho_s} \cdot \operatorname{ctg} \theta + \frac{\pi \omega K^2 \varepsilon_p \varepsilon''}{V_s (\varepsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}. \quad (2)$$

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 $K^2 = 2(V_0 - V_m)/V_0$ (здесь скорость ПАВ в случае «металлизированной» V_m и «свободной» V_0 поверхности), β — коэффициент ослабления звука в жидкости, который учитывает потери на вязкое трение. Как следует из дисперсионных уравнений (1), (2) затухание и изменение скорости ПАВ зависят от акустических и диэлектрических характеристик слоистой системы.

Исходя из линейных уравнений (1), (2) действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое $\varepsilon_f = \varepsilon' + j\varepsilon''$ связаны с изменением акустических параметров ПАВ следующими выражениями [2, 5]:

$$\varepsilon' = \frac{2(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{\Delta V}{h\omega} - \frac{\rho_f}{2\pi\rho_s} \sqrt{1 - V_f^2/V_s^2} \right), \quad (3)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_p + 1)^2}{K^2 \varepsilon_p} \left(\frac{2\alpha V_s^2}{h\omega^2} - \frac{\rho_f V_f \beta}{\pi\rho_s \omega \sqrt{1 - V_f^2/V_s^2}} \right). \quad (4)$$

Таким образом, относительную диэлектрическую проницаемость адсорбированной воды и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$) можно определить, регистрируя изменение затухания и скорости ПАВ, обусловленное влиянием адсорбционного слоя.

Для регистрации изменений скорости и затухания ПАВ применялся импульсный интерференционный метод [2, 4, 65]. Блок-схема экспериментальной установки представлена на рис. 1а. Метод основан на интерференции прямого и задержанного сигналов.

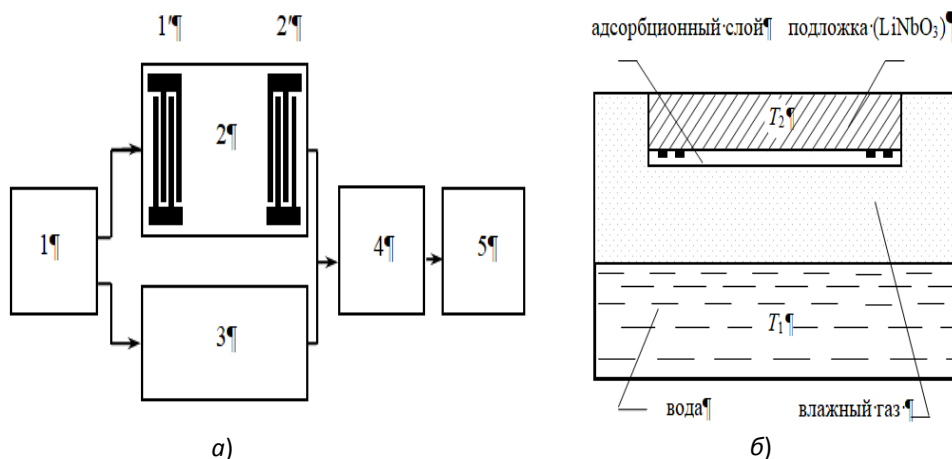


Рис. 1. а) Блок-схема измерительной установки; б) Схема измерительной ячейки.

Сигнал с выхода генератора высокой частоты 1 подается на излучающий преобразователь линии задержки 1'. Задержанный сигнал с приемного преобразователя 2' поступает на вход усилителя 3. Одновременно с генератора 1 через аттенуатор 2 на вход усилителя подается опорный сигнал, амплитуда которого уменьшена до амплитуды задержанного сигнала. Суммарный сигнал, пройдя усилитель 3, попадает на вход осциллографа или другого регистрирующего устройства 4. Величина суммарного сигнала зависит от соотношения фаз и амплитуд взаимодействующих сигналов. Баланс амплитуд достигается регулировкой опорного сигнала аттенуатором, а баланс фаз — перестройкой частоты генератора. Генератор удобно настраивать на частоту интерференционного минимума.

Любое изменение линейных размеров звукопровода, состояния поверхности и приповерхностной области подложки приводит к возмущению условий распространения ПАВ. Причиной изменения условий распространения волн может стать возмущение состояния поверхности в результате адсорбции, осаждения тонких пленок, изменения давления или температуры окружающей газовой среды и т.д. В общем случае изменяются линейные размеры, скорость и амплитуда ПАВ, следовательно, меняются время задержки и частота интерференционного минимума $\Delta f/f = -\Delta\tau/\tau$. Изменение скорости ПАВ можно оценить из условия $\Delta V/V = -\Delta f/f$, которое справедливо при неизменных линейных размерах подложки. Затухание можно определить по амплитуде сигнала, установившейся после подстройки частоты интерференционного минимума. Величина изменения затухания компенсируется аттенуатором [6].

Экспериментальное исследование диэлектрических характеристик адсорбированной воды акустоэлектрическим методом было проведено при разных значениях температуры и влажности (толщины адсорбционного слоя). Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и состояния адсорбирующей поверхности. Необходимое давление пара в зоне адсорбции можно

регулировать, варьируя разность температур парообразующей жидкости (воды) и адсорбирующей поверхности [6]. Схема измерительной ячейки представлена на рис. 26.

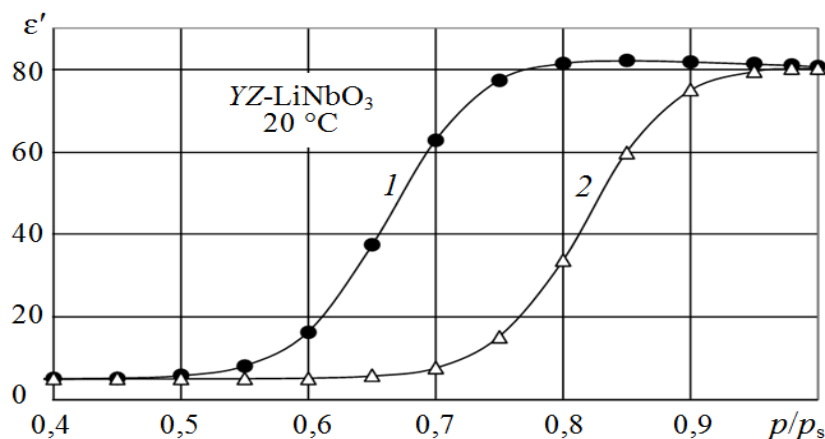


Рис. 2. Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления пара на частотах: 43,2 МГц (1), 388,8 МГц (2)

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от относительного давления пара (соответственно, толщины адсорбционного слоя) показана на рис. 2. 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 диэлектрическая релаксация Дебая.

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 зависимость толщины адсорбционного слоя от давления пара p/p_s степенная, следовательно, одинаковому изменению диэлектрической проницаемости при более высокой частоте соответствует большая область изменения толщины адсорбционного слоя.

В изученном диапазоне частот (20 – 400 МГц) экспериментально обнаружена аномалия дисперсии диэлектрических характеристик адсорбированной воды, обусловленная дебаевской релаксацией. На рис. 3 представлена дисперсия диэлектрической проницаемости воды в трех состояниях: в твердой фазе (лед), в жидкой фазе и граничном состоянии. 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 на разных частотах (маркеры на рис. 2) были получены с использованием уравнения (4).

Существенное увеличение времени диэлектрической релаксации, скорее всего, обусловлено изменением структуры адсорбированной воды, под воздействи-

ем поля сил адсорбирующей поверхности пьезоэлектрической подложки. Частотная зависимость диэлектрических характеристик адсорбированной воды хорошо согласуется с уравнением Дебая. Авторы предполагают, что структурирующее воздействие адсорбирующей поверхности усиливается с уменьшением толщины адсорбционного слоя и температуры жидкости. По их мнению, уменьшение температуры и толщины адсорбционного слоя приводит к возрастанию вязкости и времени диэлектрической релаксации адсорбированной воды [2, 3].

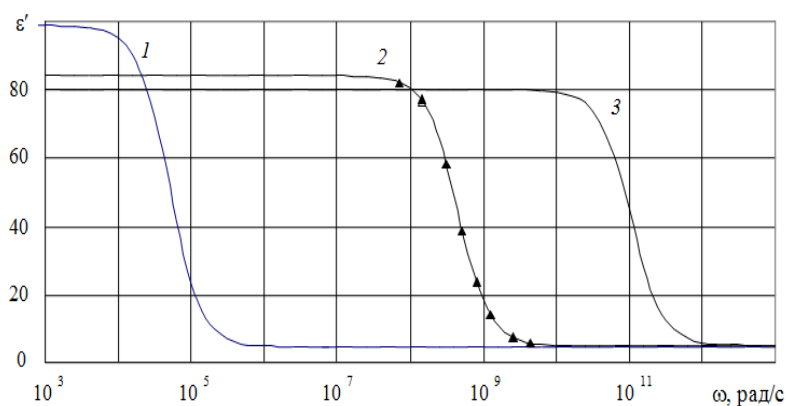


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах. 1 — лед при температуре 0°C, 2 — адсорбированная вода (20°C, $p/p_s = 0,7$), 3 — вода (20°C)

Таким образом, поверхностные акустические волны рэлеевского типа могут успешно использоваться для исследования диэлектрических свойств адсорбированной воды. Измерение относительного изменения скорости поверхностных акустических волн, а также регистрация изменения их затухания на разных частотах позволяют определить дисперсию диэлектрических характеристик (ϵ' , ϵ'' , $\tan \delta$) и время диэлектрической релаксации τ . Процесс диэлектрической релаксации в адсорбированной воде, как и в случае объемной воды, может быть описан в рамках модели Дебая.

Литература

1. Чураев Н. В. Тонкие слои жидкостей. Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62, № 5. С. 581–589.
2. Гулгенов Ч. Ж. Исследование теплофизических параметров граничных слоев полярных жидкостей акустоэлектронными методами: дис. ... канд. тех. наук. БНЦ СО РАН, Улан-Удэ, 2010. 147 с.
3. Доржин Г. Б., Симаков И. Г. Акустическое исследование адсорбированных слоев жидкостей // Акустический журнал. 2002. Т. 48, № 4. С. 499–503.
4. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. Регистрация изменения амплитуды и скорости рэлеевских волн на поверхности пьезоэлектрика // Вестник Бурятского госуниверситета. Химия. Физика. 2011. № 3. С. 216–220.
5. Симаков И. Г. Дисперсия поверхностных акустических волн в тонком слое жидкости на поверхности пьезоэлектрика // Ученые записки физического факультета Московского университета. 2014. № 5 (13). С. 145325-1-145325-5.

И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова. Определение диэлектрических характеристик адсорбированной воды

6. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж. Влияние адсорбированной воды на параметры поверхностных акустических волн при вариациях температуры подложки // Вестник Тюменского государственного университета. 2009. № 6. С. 52–59.

DETERMINATION OF THE DIELECTRIC CHARACTERISTICS OF ADSORBED WATER

Ivan G. Simakov

candidate of Physico-Mathematical Sciences, senior researcher,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanovoy str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: simakov-bsc@rambler.ru

Chingis Zh. Gulgenov

candidate of Technical Sciences, researcher,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanovoy str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: chingisbarga@gmail.com

Sayana B. Bazarova

postgraduate,
Institute of Physical Materials Science SB RAS
6 Sahyanovoy str., Ulan-Ude, 670047, Russia
E-mail: baz_say@mail.ru

The possibility to apply surface acoustic waves as a tool for studying the dielectric characteristics of adsorbed water is demonstrated. It was shown that the frequency dependence of the dielectric characteristics of adsorbed water is in good agreement with the Debye equation. The method presented in this paper can successfully contribute to the existing methods of studying the dielectric characteristics of the boundary layers of liquids and relaxation processes in them.

Keywords: adsorption layer; adsorbed water; dielectric constant; polar liquid; surface acoustic waves; dielectric relaxation; acoustoelectric method.