

Научная статья
УДК 534.22; 532.62
DOI 10.18101/2306-2363-2022-2-3-44-49

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ КАК ИНСТРУМЕНТ
ИССЛЕДОВАНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ
АДСОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ**

© Симаков И. Г.

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

© Гулгенов Ч. Ж.

кандидат технических наук
заведующий лабораторией физики молекулярных структур,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
chingisbarga@gmail.com

© Базарова С. Б.

младший научный сотрудник,
Институт физического материаловедения СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
baz_say@mail.ru

© Очиров Т. Ч.

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

Аннотация. Продемонстрирована возможность применения поверхностных акустических волн в качестве инструмента исследования диэлектрических характеристик адсорбированной воды. Показано, что частотная зависимость диэлектрических характеристик адсорбированной воды может быть успешно интерпретирована в рамках теории Дебая. Представленный в работе метод позволяет проводить измерения диэлектрических характеристик жидкости в плоских граничных слоях различной толщины и может успешно дополнить существующие методы исследования диэлектрических характеристик граничных слоев жидкостей и релаксационных процессов в них.

Ключевые слова: адсорбированная вода; диэлектрическая проницаемость; полярная жидкость; поверхностные акустические волны; диэлектрическая релаксация; акусто-электрический метод.

Для цитирования: Поверхностные акустические волны как инструмент исследования диэлектрической релаксации адсорбированной воды / И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова, Т. Ч. Очиров // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2022. Вып. 2–3. С. 44–49.

1. Введение

При контакте твердого тела с жидкостью на поверхности первого возникает граничный слой, отличающийся по своим свойствам от объемной жидкости. К граничным слоям относятся тонкие прослойки, смачивающие пленки, а также адсорбционные слои. Адсорбционный слой по своей структуре уже практически не жидкость, он существенно неоднороден в соответствии с распределением различных активных центров на поверхности твердого тела, т.е. поверхностных атомов и их групп, а также ионов, в том числе и адсорбционных. Структура жидкости в адсорбционном слое, соответственно, её физические свойства, такие как плотность, вязкость, сжимаемость, диэлектрическая проницаемость и др. отличаются от структуры и свойств жидкости в объемной фазе. Эффекты структурирования заметно выражены в граничных слоях полярных жидкостей. Кроме изменения плотности в них возникает ориентационная структура, связанная с упорядочением ориентации диполей [1].

Смачивающие пленки и адсорбционные слои воды используются во многих технологических процессах, однако сведения о диэлектрических характеристиках воды в граничном состоянии, как правило, отсутствуют. Определение диэлектрических характеристик адсорбированной воды стандартными методами затруднено в связи с малым размером объекта исследования, зависимостью структуры от поверхностных сил и динамическим характером равновесного состояния. В настоящее время наблюдается рост числа работ по диэлектрическим характеристикам воды в граничной фазе на основе компьютерных моделей [2–7]. Имеющиеся теоретические методы расчета фрагментарны и касаются отдельных аспектов диэлектрических исследований, в связи с этим, особое значение приобретают экспериментальные методы измерения.

Особо чувствительными к изменению структуры свойствами полярной жидкости являются ее вязкость и диэлектрическая проницаемость. При исследовании частотной зависимости диэлектрических характеристик граничной воды естественно сравнивать ее с диэлектрическим спектром воды в объемной жидкой фазе. Релаксационные свойства воды в относительно низкой области частот описываются теорией Дебая. По современным представлениям диэлектрическая релаксация Дебая (область частот $0\text{--}10^{11}$ Гц) обусловлена диффузионными перемещениями молекул воды, сопровождающимися разрывом и образованием водородных связей [8].

В области дипольной релаксации используются методы, основанные на измерении емкости измерительного конденсатора (резонансные и мостовые схемы) [9, 10]. К сожалению, метод измерительного конденсатора совершенно не подходит для измерения диэлектрических свойств жидкости в граничном слое.

Области дисперсии диэлектрической проницаемости адсорбированной воды находятся в диапазоне частот от 10^4 до 10^9 Гц, поэтому для ее исследования можно использовать поверхностные акустические волны (ПАВ), которые распространяются по поверхности пьезоэлектрической подложки, нагруженной адсорбционным слоем. Диапазон частот ПАВ $10^5\text{--}10^9$ Гц [11].

2. Поверхностные акустические волны как инструмент исследования диэлектрической релаксации адсорбированной воды

Дисперсия ПАВ при взаимодействии с тонким слоем жидкости, адсорбированной на поверхности пьезоэлектрика, описывается уравнением (1). Относительное изме-

нение скорости $\Delta V/V$ пропорционально толщине жидкого слоя h . Коэффициент пропорциональности уравнения (1) аддитивно учитывает механическую и электрическую природу возмущения условий распространения ПАВ [11, 12]:

$$-\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{\rho_f}{\rho_s} \sqrt{1 - \frac{V_f^2}{V_s^2}} + \pi K^2 \frac{\epsilon_p \epsilon'_f}{(\epsilon_p + 1)^2} \right) \frac{h}{\lambda}, \quad (1)$$

где ρ_f и ρ_s — плотность жидкости и плотность твердого тела, ϵ_p , ϵ'_f — относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика $\epsilon_p = (\epsilon_{yy} \epsilon_{zz} - \epsilon_{yz}^2)^{1/2}$ и жидкости, V_f — скорость звука в жидкости, V_s — скорость поверхностной волны, K — коэффициент электромеханической связи. Для волн рэлеевского типа $K^2 = 2(V_0 - V_m)$ (здесь скорость ПАВ в случае «металлизированной» V_m и «свободной» V_0 поверхности), λ — длина волны. Как следует из дисперсионного уравнения (1) изменение скорости ПАВ зависит от акустических и диэлектрических характеристик слоистой системы.

Исходя из линейного уравнения (1) действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости жидкости в слое $\epsilon'_f = \epsilon' + i\epsilon''$ связаны с изменением акустических параметров ПАВ следующим выражением [12]:

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

где ω — круговая частота.

Таким образом, диэлектрическую проницаемость адсорбированной воды можно определить, регистрируя изменение скорости ПАВ, обусловленное влиянием адсорбционного слоя.

3. Экспериментальное исследование

Экспериментально акустоэлектронный метод определения диэлектрических характеристик был апробирован на адсорбированной воде. Толщина адсорбционного слоя зависит от давления пара в зоне адсорбции и температуры поверхности адсорбента. Необходимое давление пара в зоне адсорбции получали, помещая подложку над поверхностью парообразующей жидкости и вартируя разность температур — температуры твердого тела T_2 (следовательно, адсорбционного слоя) и температуры парообразующей жидкости T_1 .

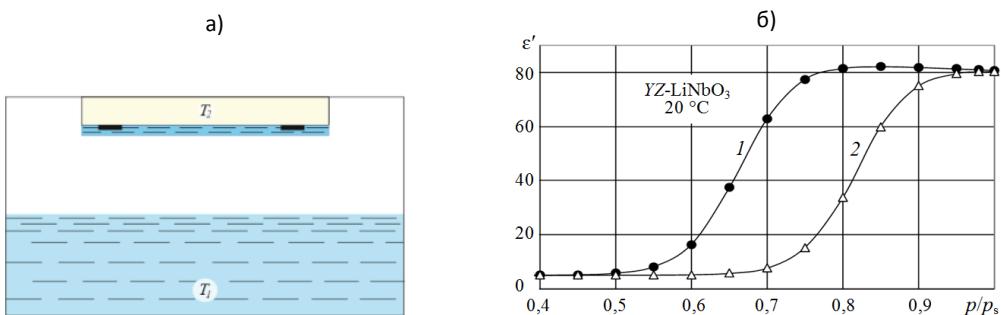


Рис. 1. а) Схема измерительной ячейки. б) Зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от давления пара на частотах: 43,2 МГц (1), 388,8 МГц (2).

Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от относительного давления пара (соответственно, толщины адсорбционного слоя) показана на рис. 1 б. 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.

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, однократному изменению диэлектрической проницаемости при более высокой частоте соответствует большая область изменения толщины адсорбционного слоя.

На рис. 2. представлена дисперсия диэлектрической проницаемости воды в трех состояниях в диапазоне частот ($20\text{--}400$ МГц): 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 (2).

Существенное увеличение времени диэлектрической релаксации, скорее всего, обусловлено изменением структуры адсорбированной воды, под воздействием поля сил адсорбирующей поверхности пьезоэлектрической подложки.

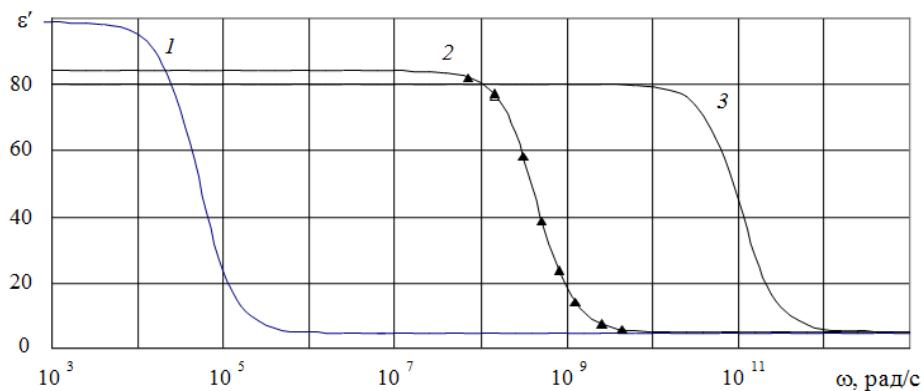


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости воды в твердой, жидкой и граничной фазах 1 — лед при температуре 0°C , 2 — адсорбированная вода (20°C , $p/p_s = 0,7$), 3 — вода (20°C)

Заключение

Таким образом, для исследования диэлектрических свойств адсорбированной воды (как и других жидкостей в граничной фазе) могут успешно использоваться поверхностные акустические волны, т.е. упругие волны рэлеевского типа, распространяющиеся в системе «тонкий слой жидкости — пьезоэлектрическая подложка». Измерение относительного изменения скорости поверхностных акустических волн, а также регистрация изменения их затухания на разных частотах

позволяют определить дисперсию диэлектрических характеристик (ϵ' , ϵ'' , $\text{tg}\delta$) и время диэлектрической релаксации τ .

Литература

1. Чураев Н. В. Тонкие слои жидкостей // Развитие исследований поверхностных сил // Коллоидный журнал. 2000. Т. 62, № 5. С. 581–589. Текст: непосредственный.
2. Papadopoulou E., Zavadlav J., Podgornik R., Praprotnik M. and Koumoutsakos P. Tuning the Dielectric Response of Water in Nanoconfinement through Surface Wettability // ACS Nano 2021. V. 15, I. 12. P. 20311–20318.
3. Olivieri J.-F., Hynes J., Laage D. Confined Water's Dielectric Constant Reduction Is Due to the Surrounding Low Dielectric Media and Not to Interfacial Molecular Ordering // Journal of Physical Chemistry Letters 2021. 12(17). P. 4319–4326. DOI: 10.1021/acs.jpclett.1c00447
4. Cox Stephen J. and Geissler Phillip L. Dielectric response of thin water films: a thermodynamic perspective // Physics. Chemical Science. 2022. 13. P. 9102–9111. DOI: 10.1039/D2SC01243J.
5. Matyushov D. V. Dielectric Susceptibility of Water in the Interface // J. Phys. Chem. B. 2021. 125, P. 8282–8293.
6. Chiang K.-Y., Seki T., Yu Ch.-Ch., Ohto T., Hunger J., Bonn M., Nagata Y. The dielectric function profile across the water interface through surface-specific vibrational spectroscopy and simulations // Proceedings of the National Academy of Sciences. 119 (36). 2022. P. 2–14. Doi: 10.1073/pnas.2204156119.
7. Deissenbeck F.F., Freysoldt C., Todorova M., Neugebauer J., Wippermann S. Dielectric Properties of Nanoconfined Water: A Canonical Thermopotentiostat Approach // Physical Review Letters. 126. 2021. 136803-1–6. DOI: 10.1103/PhysRevLett.126.136803.
8. Потапов А. А. Ориентационная поляризация: Поиск оптимальных моделей. Новосибирск: Наука, 2000. 336 с. Текст: непосредственный.
9. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкостей. Москва: Изд-во Московск. ун-та. 1963. 281 с. Текст: непосредственный.
10. Брандт А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах. Государственное издательство физико-математической литературы. Москва, 1963. 403 с. Текст: непосредственный.
11. Аузин А. А., Зацепин С. А. О дисперсии диэлектрической проницаемости геологической среды (применительно к интерпретации материалов георадиолокации) // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2015. № 4. С. 122–127. Текст: непосредственный.
12. Симаков И. Г., Гулгенов Ч. Ж., Базарова С. Б. Определение диэлектрических характеристик адсорбированной воды // Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2018. Вып. 2–3. С. 92–97. Текст: непосредственный.

Статья поступила в редакцию 9.09.2022; одобрена после рецензирования 14.10.2022; принята к публикации 17.10.2022.

И. Г. Симаков, Ч. Ж. Гулгенов, С. Б. Базарова, Т. Ч. Очиров. Поверхностные акустические волны как инструмент исследования диэлектрической релаксации адсорбированной воды

SURFACE ACOUSTIC WAVES AS A RESEARCH TOOL FOR DIELECTRIC
RELAXATION OF ADSORBED WATER

Simakov I. G.

Candidate of Physico-mathematical Sciences

Senior Researcher

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

simakov-bsc@rambler.ru

Gulgenov Ch. Zh.

Candidate of Technical Sciences

Head of the Laboratory of Molecular Structures Physics

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str. 6

chingisbarga@gmail.com

Bazarova S. B.

Research Assistant

Laboratory, Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

baz_say@mail.ru

Ochirov T. Ch.

Postgraduate Student

Institute of Physical Materials Science SB RAS

670047, Ulan-Ude, Sakhyanova Str., 6

tumen_o@mail.ru

Abstract. The paper demonstrates the possibility of using surface acoustic waves as a tool for studying the dielectric characteristics of adsorbed water. It is shown that the frequency dependence of the dielectric characteristics of adsorbed water can be successfully interpreted in terms of the Debye theory. This method makes it possible to measure the dielectric characteristics of a liquid in flat boundary layers of various thicknesses. Also, this method can successfully supplement the existing methods for studying dielectric characteristics and relaxation processes in the boundary layers of liquids.

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

For Citation

Simakov I. G., Gulgenov Ch. Zh., Bazarova S. B., Ochirov T. Ch. Surface acoustic waves as a research tool for dielectric relaxation of adsorbed water // Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics. 2022; 2–3:45–50 (In Russ.)

The article was submitted 9.09.2022; approved after reviewing 14.10.2022; accepted for publication 17.10.2022