

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра физики твердого

**Исследование диэлектрических свойств водноэтанольных растворов вблизи
точки фазового перехода в СВЧ-диапазоне**

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студентки 4 курса 411 группы
направления 11.03.04 Электроника и нанoeлектроника
факультета нано- и биомедицинских технологий

Трифоновой Марии Алексеевны

Научные руководители

профессор, д.ф.-м.н.
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А.В. Скрипаль
инициалы, фамилия

доцент, к.ф.-м.н.
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

Д.В. Пономарев
инициалы, фамилия

И.О. Зав. кафедрой

профессор, д.ф.-м.н.
должность, уч. степень, уч. звание

подпись, дата

А. В. Скрипаль
инициалы, фамилия

Саратов 2019

Сверхвысокочастотное излучение, изначально применяемое в радиолокации и связи, находит все более широкое применение в других областях деятельности человека.

Терапевтический эффект воздействия сверхвысокочастотного излучения, заключающийся в локальном нагреве биологических тканей вследствие поглощения ими энергии электромагнитной волны, успешно используется в гипертермических процедурах, например, при восстановлении поврежденных мышц. Нахождение и анализ различных новообразований в организме человека по контрасту электрофизических свойств между здоровыми и измененными областями, а также визуализация внутреннего строения органов являются важными примерами диагностического применения сверхвысокочастотного излучения. В фармацевтике, а также современных биомедицинских и пищевых технологиях, особое место занимает процедура лиофильной сушки или лиофилизации, в модификациях которой для процесса сублимации используется сверхвысокочастотное излучение. Определение оптимального режима обработки как лекарственных препаратов, так и пищевых продуктов напрямую зависит от их диэлектрических свойств, и в частности, от комплексной диэлектрической проницаемости содержащихся в них воды и льда, которая при фазовом переходе претерпевает сильное изменение. Необходимо также отметить, что информация о диэлектрической проницаемости воды и льда необходима не только для проведения сублимации, но и для реализации бесконтактного определения процентного содержания оставшейся влаги в высушиваемых объектах.

С развитием микробиологии появилась цель изучения не сложного организма с его регулируемыми системами, а живого вещества. Так, в качестве грубой меры наличия биологической структуры в некоторых работах используется отношения проницаемостей, измеренных на частотах порядка 10^4 - 10^6 Гц, которое называют «коэффициентом жизнеспособности».

Кроме того, диэлектрическая проницаемость может быть использована для расчета состава и концентрации водных растворов электролитов, в частности, для определения минерализации пресной питьевой воды.

Сведения о диэлектрических параметрах водно-спиртовых растворов необходимы для расчетов различных технологических процессов химической, нефтехимической, фармацевтической и энергетической отраслей промышленности. Подобные растворы применяются в качестве универсальных растворителей нефтяных фракций и высокотоксичных и вредных промышленных отходов. Кроме того, водные растворы спиртов используются в сверхкритической флюидной технологии (СКФ), разработанной для экстракции и разделения веществ. Другой областью применения данного раствора является технология сверхкритического водного окисления (СКВО), позволяющая обезвреживать отходы различных процессов, например, процесса эпоксидирования пропилена. Также данная технология может быть использована для экологически безопасного уничтожения высокотоксичных пестицидов.

К настоящему моменту существует значительное число работ, посвященных измерению диэлектрических свойств воды и льда, спиртов вблизи точки фазового перехода, а также процессу охлаждения водно-спиртового раствора. Однако, исследование процесса изменения диэлектрической проницаемости при переходе из жидкого состояния в твердое – лед, проведено не было.

Учитывая все выше сказанное, актуальным представляется исследование поведения диэлектрической проницаемости водно-спиртового раствора вблизи точки фазового перехода.

Бакалаврская работа состоит из трех глав:

1. Критический анализ современного состояния исследований полярных диэлектриков

2. Теоретический расчет диэлектрической проницаемости композита вода-лед

3. Экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости раствора вода-этанол

Критический анализ современного состояния исследований полярных диэлектриков. Поляризованное состояние диэлектрика, характеризуется проявлением различных элементарных механизмов, определяющих величину электрического момента (поляризованности). Способность диэлектрика к поляризации во внешнем электрическом поле характеризуется относительной диэлектрической проницаемостью ϵ , которая показывает, во сколько раз электрическая индукция в диэлектрике меньше, чем в вакууме. В переменном электрическом поле между диэлектрической поляризацией и напряженностью электрического поля имеется сдвиг фаз, что ведет к появлению диэлектрических потерь. В этом случае диэлектрическая проницаемость является комплексной величиной:

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (1.1)$$

где ϵ' - действительная часть, представляет запас энергии;

ϵ'' - мнимая часть, характеризует потери.

У полярных диэлектриков, в низкотемпературной области ориентация молекул в большинстве случаев невозможна. При повышении температуры возможность ориентации диполей облегчается, что приводит к возрастанию диэлектрической проницаемости. Но при дальнейшем повышении температуры сказывается усиление хаотических тепловых колебаний молекул, что уменьшает степень упорядоченности их ориентации. Это приводит к тому, что кривая зависимости $\epsilon(T)$ проходит через максимум и затем снижается.

При изучении частотных характеристик диэлектрической проницаемости водных растворов необходимо учитывать факт существования различных видов воды.

К настоящему времени предложены различные классификации воды. Однако, одной из наиболее точных является классификация, представленная в работе, которая была составлена для воды, содержащейся в горных породах, но также может быть применена и к любой другой системе со схожими условиями. Согласно данной классификации вода в композитном состоянии может относиться к трем категориям: связанной, переходного типа и свободной.

Связанная вода, удерживаемая в породе за счет химических и физических сил связи, действующих со стороны поверхности минералов и изменяющих ее структуру и свойства, бывает двух видов: вода кристаллической решетки минералов и адсорбционная.

Переходный тип воды подвергается меньшему воздействию поверхностных сил, вследствие чего структура данной воды менее искажена по сравнению со связанной и по своим физическим свойствам близка к свободной. В зависимости от способа образования такую воду можно разделить на капиллярную и осмотически-поглощенную.

К третьему типу воды в композитных состояниях относится свободная вода, обладающая физическими свойствами обычной воды, которая может быть замкнутой (иммобилизованной в крупных порах породы, не участвующей в процессах фильтрации и движении подземных вод) и текучей (вода грунтового потока).

Свойства этилового спирта

1) Температура замерзания

При нормальном давлении этиловый спирт замерзает при -117°C .

В процессе охлаждения этилового спирта он переходит в состояние стекловидной массы, которая при температуре -135°C приобретает кристаллическую форму. Такой процесс сопровождается резким выделением энергии, имеющим характер взрыва. При этом возникает опасность возгорания спирта. Поэтому его охлаждают только до -80 -90°C .

2) Удельная электрическая проводимость

Этиловый спирт, обладает очень низкой электрической проводимостью, которая зависит от степени очистки и его температуры.

3) Относительная диэлектрическая проницаемость

В области низких частот диэлектрическая проницаемость жидкого этилового спирта ниже, чем у воды и уменьшается при повышении температуры.

Водно-спиртовые растворы являются очень сложными системами. Так, при смешивании воды и этилового спирта наблюдается ряд эффектов:

1) Криоскопический эффект

Добавление этилового спирта к воде снижает ее температуру замерзания при концентрации от 0,1 до 2 молей спирта на 1000 г воды на 1,83-1,84 град/г-мол.

2) Сжатие водно-спиртовых растворов

При смешивании этилового спирта с водой наблюдается уменьшение их объема, причем, степень сжатия раствора зависит от соотношения спирта и воды.

3) Тепловой эффект получения раствора

При смешивании этилового спирта с водой выделяется тепло, приводящее к повышению температуры раствора. Количество выделенного тепла зависит от соотношения количеств смешиваемых веществ.

4) Температура замерзания

В зависимости от содержания спирта водно-спиртовые растворы замерзают при различных температурах: с увеличением объемной доли спирта, температура замерзания понижается.

На основании всех наблюдаемых эффектов можно сделать вывод о том, что в растворах воды и спирта образуются сложные равновесные системы, состоящие из водно-спиртовых комплексов – гидратов, состав

которых зависит от количественного соотношения между смешиваемыми веществами, температуры, давления и других внешних факторов.

На данный момент разработано значительное число методов экспериментального определения частотных характеристик веществ. Все из них можно разбить на несколько основных групп:

- 1) Резонансные, принцип которых заключается в наблюдении резонансных кривых колебательного контура, в который введен образец исследуемого диэлектрика. Однако, для жидких образцов данные методы имеют значительный недостаток – требуется учитывать влияние сосуда, что на данный момент возможно только для сосудов простых форм.
- 2) Волноводные, для которых используются передающие линии, с помощью которых направляются электромагнитные волны. Измеряя импеданс волноводной системы, содержащий исследуемый материал, можно определить его диэлектрическую проницаемость: по величине коэффициента стоячей волны и положению узла определяется импеданс нагрузки, подключенной к линии.
- 3) В свободном пространстве, которые позволяют проводить измерения на частотах выше 10 ГГц. Измерения проводятся следующим образом: образец диэлектрика, обычно в виде плоского листа, помещается в воздухе и закрепляется в определенном положении держателем. Специальная антенная система формирует зондирующую плоскую электромагнитную волну в направлении по нормали к поверхности образца или под некоторым углом к ней и совместно с другим измерительным оборудованием позволяет определить измерение характеристик зондирующей волны, вызванное образцом диэлектрика.
- 4) Коаксиальные, которые отлично подходят для измерения жидкостей или полутвердых материалов, однако не удобны для измерения

твердых образцов. Разомкнутый коаксиальный зонд является срезом линии передачи. Для измерения свойств материала зонд погружают в жидкость или им касаются плоскости поверхности твердого материала. По изменению структуры полей на конце зонда можно судить о величине отраженного сигнала (S_{11}), по которому и определяют комплексную диэлектрическую проницаемость.

Теоретический расчет диэлектрической проницаемости композита вода-лед. Для эффективного анализа среды посредством СВЧ-сигнала требуется адекватная модель, связывающая параметры входящих в нее компонентов со свойствами полученного материала при их объединении.

Формулу Бруггемана для двухкомпонентной среды можно представить в виде:

$$x_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + x_2 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.10)$$

где x_1, x_2 – объемные доли компонентов;

– диэлектрические проницаемости компонентов;

– диэлектрическая проницаемость композита.

Для представления процесса замерзания жидкости с помощью модели композита жидкая фаза – твердая фаза, необходимо знать частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости обоих компонентов.

Известно, что величины ε_1 и ε_2 , входящие в уравнение для диэлектрической проницаемости зависят от температуры. Тогда частотная зависимость примет вид:

$$\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} + \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon} = 0 \quad (2.1)$$

В работе было установлено, что температурные зависимости параметров можно описать следующим образом:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (2.2)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'}, \quad (2.3)$$

где А и В – параметры, определяемые экспериментально.

Представлены рассчитанные частотные зависимости диэлектрической проницаемости воды для температур 0°C, 10°C, 15°C, 20°C, 25°C. Из графика видно, что понижение температуры приводит к увеличению крутизны действительной части (подъем максимума) и увеличению значения максимума мнимой части, сопровождаемого его смещением в низкочастотную область.

Используя формулы 2.1-2.3, с помощью ПО Mathcad были рассчитаны частотные зависимости действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости композита вода-лед для композитов с различными объемными долями льда при температуре 0°C.

Из получившихся графиков видно, что увеличение объемной доли льда в композите вода-лед, приводит к уменьшению как действительной, так и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости.

Это объясняется тем, что в данном частотном диапазоне диэлектрическая проницаемость льда меньше диэлектрической проницаемости воды.

Экспериментальное исследование диэлектрической проницаемости раствора вода-этанол. Для исследования диэлектрической проницаемости использовался коаксиальный метод. Перед проведением измерений была проведена калибровка. Измерения проводились в диапазоне частот 0,1 ГГц – 40 ГГц. Исследуемые материалы: дистиллированная вода, 96%-ый этанол. Вспомогательные материалы: термодатчик, шприц, жидкий азот.

Были измерены частотные зависимости раствора вода-этанол при комнатной температуре с различным объемным содержанием этанола.

В ходе выполнения эксперимента было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость раствора сразу после его смешивания имеет большее значение, чем через промежуток времени, что может быть объяснено наличием некоторого конечного времени, требующегося для образования химических связей между молекулами воды и этанола. Однако, данный эффект проявляется неодинаково для различных концентраций.

Из графика, содержащего обобщенные результаты измерения видно, что увеличение содержания спирта в растворе приводит к уменьшению обеих частей комплексной диэлектрической проницаемости, что объясняется низкой диэлектрической проницаемостью самого спирта.

Была построена диаграмма Коула-Коула, устанавливающая соответствие между действительной и мнимой частями комплексной диэлектрической проницаемости на одной частоте для каждого раствора. Отличие диаграмм от полукруга (кривой, описываемой уравнением Дебая, в координатах $\epsilon' - i\epsilon''$) демонстрирует размытость спектра диэлектрической проницаемости.

Можно утверждать, что имеется некоторое среднее для всего раствора время релаксации.

Если рассматривать водно-спиртовой раствор в качестве композита вода-спирт, то из частотной зависимости 96%-го спирта (вода - 0,04 объема, спирт - 0,96) по формуле Бруггемана можно определить частотную зависимость чистого спирта

Теперь, имея кривые для чистой воды и чистого спирта, представляется возможным оценить адекватность использования модели композита для описания частотных зависимостей диэлектрической проницаемости.

Для каждой кривой, полученной экспериментальным путем, с помощью формулы Бруггемана была решена обратная задача по

определению объемного содержания спирта в данном растворе. Далее, для полученной объемной доли были построены зависимости для действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости и сопоставлены с первоначальными

На основании полученных результатов можно утверждать, что представление раствора вода-спирт в качестве композита возможно при малых содержаниях спирта (до 15%) или малых содержаниях воды (более 80% спирта), что соответствует концентрациям с наименьшим сжатием растворов (до 2 л на 100 л компонентов)

Для охлаждения раствора использовался жидкий азот, налитый во внешний сосуд, во внутрь которого помещался сосуд, содержащий исследуемый раствор. Температура контролировалась с помощью термодатчика.

Понижение температуры раствора приводит к монотонному уменьшению действительной части. Изменение мнимой части имеет более интересный характер. Сначала по мере снижения температуры максимум кривой увеличивается (возрастают диэлектрические потери), затем, он резко уменьшается (начинается процесс кристаллизации) и, наконец, происходит замедление уменьшения максимума (охлаждение образовавшейся твердой фазы раствора). Т.е. по поведению мнимой части диэлектрической проницаемости можно точно определить моменты начала и окончания перехода вещества из жидкой в твердую фазу. Причем при кристаллизации наблюдается быстрое, но не скачкообразное изменение обеих частей диэлектрической проницаемости.

Чтобы описать процесс кристаллизации каждого измеренного раствора, была выбрана кривая, соответствующая максимальному значению диэлектрических потерь (компонента 1) и кривая, соответствующая окончанию процесса (компонента 2). По выбранным компонентам, были решены обратные задачи для промежуточных кривых по определению

объемного содержания компоненты 2 (твердой фазы) в веществе в данный момент времени. В результате решения обратной задачи для промежуточной кривой, соответствующей процессу кристаллизации чистой воды получили объемное содержание льда 0,12; для аналогичной кривой 5%-го раствора – 0,47; для кривой 10%-го раствора – 0,265; для кривых 20%-го раствора – 0,085, 0,415 и 0,655, что удовлетворительно согласуется с теоретическими расчетами, проведенными для чистой воды.

Графики иллюстрируют почти полное совпадение экспериментальных и теоретических кривых. Это означает, что процесс кристаллизации раствора вода-спирт (как и чистой воды) может быть описан с помощью модели композита жидкая фаза-твердая фаза, в которой объемное содержание твердой фазы изменяется от 0 до 1.

Заключение. В ходе выполнения бакалаврской работы были получены следующие результаты:

Описана методика проведения измерения комплексной диэлектрической проницаемости жидких диэлектриков в виде растворов полярных жидкостей при изменении температуры для различных концентраций этанола в растворе в СВЧ-диапазоне с использованием зонда, представляющего собой отрезок разомкнутой коаксиальной линии передачи.

Проведено измерение комплексной диэлектрической проницаемости раствора вода-этанол при изменении концентраций спирта от 0% до 95% в диапазоне частот 0,1 ГГц–26 ГГц. По полученным данным была выявлена возможность описания данного раствора с помощью согласно модели композита вода-этанол, в котором объемное содержание спирта меняется от 0 до 1 при малых содержаниях спирта (до 15%) или малых содержаниях воды (более 80% спирта) и решена задача для экспериментальных кривых по определению объемного содержания спирта для данных концентраций. что диэлектрическая проницаемость раствора сразу после его смешивания имеет большее значение, чем через промежуток времени, что может быть объяснено наличием некоторого конечного времени, требующегося для

образования химических связей между молекулами воды и этанола. Однако, данный эффект имеет большее влияние для отдельных концентраций этанола: 20%, 50%, 55%, 75%, 80%.

Проведено измерение комплексной диэлектрической проницаемости раствора вода – этанол при изменении температуры от 25°C до -20°C при изменении концентраций спирта от 0% до 95% в диапазоне частот 0,1 ГГц–26 ГГц. Показано, что во всем температурном диапазоне действительная часть диэлектрической проницаемости уменьшается, а изменение мнимой части имеет иной характер. Сначала по мере снижения температуры максимум кривой увеличивается (возрастают диэлектрические потери), затем, он резко уменьшается (начинается процесс кристаллизации) и, наконец, происходит замедление уменьшения максимума (охлаждение образовавшейся твердой фазы раствора). Причем при кристаллизации наблюдается быстрое, но не скачкообразное изменение обеих частей диэлектрической проницаемости. Т.е. по поведению мнимой части диэлектрической проницаемости можно точно определить моменты начала и окончания перехода вещества из жидкой в твердую фазу.

Используя модель композита жидкая фаза - твердая фаза была решена обратная задача по нахождению объемной доли твердой фазы для кривых, соответствующих процессу кристаллизации.

Установлено, что процесс фазового перехода раствора вода-спирт (как и чистой воды) может быть описан с помощью модели композита жидкая фаза-твердая фаза, в которой объемное содержание твердой фазы изменяется от 0 до 1.