

Электродинамика одноатомных спиртов по данным широкополосной диэлектрической спектроскопии

А. О. Моисеев^{1,*}, А. А. Волков^{2,†}, А. Ф. Королев^{1,‡}

¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
физический факультет, кафедра общей физики
Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2

²Институт общей физики имени А.М. Прохорова РАН
Россия, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

(Статья поступила 01.07.2018; Подписана в печать 10.09.2018)

В работе реконструированы спектры диэлектрической проницаемости одноатомных спиртов в области частот от 500 Гц до 10 ТГц. Используется распространенный метод диэлектрической спектроскопии, который, за счет интерпретации результатов обработки сверхширокополосных спектров, позволяет получить представление о молекулярной динамике одноатомных спиртов и их растворов в воде. Модельные спектры представлены в виде суммы функций Дебая. На различных частотных диапазонах определены параметры дебаевской релаксации, исследуется поведение параметров спектров в зависимости от температуры и концентрации. Для каждого из параметров аппроксимации показана экспоненциальная зависимость от обратной температуры, определены соответствующие энергии активации. Впервые к анализу спектров спиртов привлечена модель динамической проводимости, которая позволяет проследить за различающимися по времени физическими процессами, имеющими место в исследуемых средах. Обнаружены области низкочастотной и высокочастотной проводимости, в которых отсутствует дисперсия, исследовано поведение проводимости в зависимости от температуры. Сопоставление полученных значений энергии активации низкочастотной и высокочастотной проводимостей показывает, что они имеют один и тот же порядок. При обработке результатов применялись основные положения теории вероятности и математической статистики, численные методы аппроксимации, оптимизации функций.

PACS: 77.22.Gm

УДК: 538.956

Ключевые слова: спектры диэлектрической проницаемости, модель Дебая, одноатомные спирты, растворы спиртов.

ВВЕДЕНИЕ

Согласно последним исследованиям электродинамических свойств водных растворов, проводимым основными научными группами, и, несмотря на ясные представления об этих свойствах, на настоящий момент мы не имеем реальной теории ни для статической диэлектрической проницаемости, ни для времени релаксации воды. То есть на сегодняшний день не существует понимания молекулярного механизма аномально высокой диэлектрической проницаемости воды $\epsilon(0) \approx 80$ и мощного СВЧ поглощения на частотах 3–30 ГГц. Диэлектрические свойства растворов воды исследуются научными группами, использующими разные методические подходы и терминологию. В данной работе электродинамические свойства воды и растворов спиртов в воде исследуются методом диэлектрической спектроскопии в сверхшироком диапазоне частот: от нескольких Гц до нескольких ТГц.

Спирты — органические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп, непосредственно связанных насыщенным атомом углерода.

Форма и особенности широкополосных спектров воды и спиртов во многом совпадают. Спирты можно рассматривать как производные воды Н–О–Н, в которых один из атомов водорода замещен на органическую функциональную группу R–О–Н. Дополнительная информация о свойствах воды может быть получена из анализа спектров различных растворов, в том числе растворов спиртов.

Несмотря на то, что спектры воды и растворов спиртов имеют много общего, не вся информация из сопоставления диэлектрических спектров воды и растворов спиртов адекватно проанализирована и требует применения новых подходов к анализу спектров, таких как расширение частотного диапазона, и привлечения новых моделей и трактовок. Полученные параметры аппроксимации позволяют с высокой точностью построить модельные спектры водных растворов произвольной концентрации для метанола, этанола и пропанола. Для правильной интерпретации результатов важно иметь спектры большой ширины, что и представлено в настоящей работе. Проведен анализ широкополосных спектров воды и одноатомных спиртов на различных частотных участках и при различных температурах.

Спектр диэлектрической проницаемости воды и одноатомных спиртов традиционно описывается моделью Дебая или её модификацией — моделью Коул-Коула [1–7]. На частотах до 100 ГГц модель Дебая представляется наиболее адекватной. Резонансные яв-

*E-mail: moiseev@physics.msu.ru

†E-mail: aavolkov@ran.gpi.ru

‡E-mail: korolev_phys@mail.ru

ления, соответствующие внутримолекулярным движениям, определяют поведение частот в инфракрасной области (выше 1 ТГц). В этой области частот для разложения принято использовать спектральные функции с Лоренцевой или Гауссовой формой [8]. В области частот от 0.1 ТГц до 1 ТГц спектр может интерпретироваться как вторая дебаевская релаксация [9, 10].

В работе собраны экспериментальные результаты многих авторов, построены модельные спектры метанола, этанола и их растворов. Показано, как изменяются параметры отклика в зависимости от температуры и концентрации.

1. МОДЕЛЬ ДЕБАЯ

Потери, связанные с переходом зарядов и диполей между положениями равновесия, разделенными потенциальным барьером, характеризуются временем релаксации τ и имеют максимум на частоте:

$$f = \frac{1}{2\pi\tau}.$$

Этот процесс описывается классической моделью Дебая:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}.$$

В терминах $\sigma(\omega)$ релаксация Дебая выглядит следующим образом:

$$\sigma(\omega) = \omega^2 \tau_D \varepsilon_0 \frac{\Delta\varepsilon_D}{1 + \omega^2 \tau_D^2}.$$

На высоких частотах модельный спектр насыщается:

$$\sigma_{\infty}(\omega) = \sigma(\omega \rightarrow \infty) = \frac{\varepsilon_0 \Delta\varepsilon_D}{\tau_D}.$$

Для случая, когда имеется распределение времен релаксации, используется эмпирическая формула:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon - \varepsilon_{\infty}}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}},$$

где α называется коэффициентом распределения времен релаксации, причем ($0 < \alpha < 1$), а τ_0 — наиболее вероятное значение времени релаксации.

Необходимо отметить, что феноменологическая модель Дебая неоднозначна. Это делает возможным использование различных микроскопических моделей для описания релаксации в диэлектрическом спектре. Дисперсия $\sigma(\omega)$ напоминает дисперсию для сильных электролитов, что может отражать динамику сильно взаимодействующих противоположных зарядов. Экспериментальные результаты показывают, что диэлектрические свойства некоторых молекул можно описать с помощью двух и более времен релаксации.

В общем случае функция диэлектрического отклика полярной жидкости определяется релаксационными процессами на низких частотах и осциллирующими модами на высоких частотах:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\varepsilon_j}{1 + i\omega\tau_j} + \sum_{j=1}^M \frac{A_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_j}.$$

Функция Дебая и её модификации широко применяются для описания спектров воды и растворов спиртов. Результаты других авторов использовались для качественной проверки значений параметров спектра, полученных в данной работе. В ходе эксперимента, описанного в [11], был получен спектр этанола в диапазоне частот 10 МГц–10 ГГц. Для аппроксимации результатов была использована модель Дебая, определены характерные времена релаксации и значения диэлектрической проницаемости. В [3] представлены спектры одноатомных спиртов, обсуждаются возможные модели, приводятся экспериментальные данные и результаты декомпозиционного анализа спектров диэлектрической проницаемости спиртов. В [4] определены параметры второй дебаевской релаксации для чистой воды в диапазоне температур 0–30°C. При 20°C частота второй релаксации соответствует 120 ГГц, при 15°C — 97 ГГц, при 10°C — 56 ГГц. При температурах выше 20°C вклад второй релаксации на частотах 0–70 ГГц мал, однако при температурах ниже 10°C эффекты, связанные со второй релаксацией, будут заметны на частотах, превышающих 20 ГГц. В настоящей работе исследована зависимость параметров второй дебаевской релаксации от температуры для спиртов и их растворов. В [12] представлена декомпозиция спектра с использованием двух дебаевских релаксаций и двух осциллирующих процессов диапазоне частот 0.2–3.5 ТГц и в диапазоне температур 270–362 К. В настоящей работе аналогичные разложения проделаны для смесей метанола и этанола с водой.

Для серии одноатомных спиртов в [3] проведены измерения в области частот 0.2–2.5 ТГц в интервалах температур 253–353 К. Авторы используют декомпозицию спектра в виде трех релаксаций Дебая, ссылаясь на работу [4], в которой также показано, что спектр метанола в диапазоне частот 0.2 ГГц–5 ТГц может быть представлен максимально точно в виде трех релаксаций и двух затухающих гармонических осцилляторов. В статье не предложено новых моделей, описывающих данное разложение, а для описания релаксации Дебая используется механизм вращательной диффузии. Экспериментальные данные, полученные в работе [3], использовались для составления широкополосных спектров проводимости, представленных в настоящей работе.

В [12] спектр этанола, а также смеси этанола с водой, представлены в виде линейных комбинаций спектров чистого метанола и воды. В [13] измерены спектры метанола, этанола и смеси метанола и этанола с водой, 1-пропанола и 2-пропанола в диапазоне

Таблица I: Коэффициенты, описывающие поведение параметров первой дебаевской релаксации в зависимости от температуры

	τ_d		$\Delta\epsilon_d$	
	A , с	ΔE , Дж	A	ΔE , Дж
Метанол	5.68×10^{-13}	1.86×10^{-20}	4.51	0.773×10^{-20}
Этанол	5.15×10^{-14}	3.3×10^{-20}	2.37	0.87×10^{-20}
Пропанол	1.43×10^{-14}	4.76×10^{-20}	1.15	1.07×10^{-20}

100 ГГц–4 ТГц. Диэлектрические свойства смеси этанола с водой обсуждаются в [9]. В [14] получены данные на высоких частотах до 1.5 ТГц для спектров этанола, метанола, 1-пропанола и воды, показано, что простые диэлектрические модели, которые были использованы для описания спектров до 100 ГГц, являются адекватными и на более высоких частотах.

В настоящей работе рассмотрен более широкий диапазон частот и интервал температур. Исходные кривые спектров диэлектрической проницаемости являются результатом усредненного сглаживания по экспериментальным точкам различных авторов. Впервые построены спектры динамической проводимости спиртов [15], отмечены сходства энергии активации для низкочастотной и высокочастотной проводимости.

В данной работе для чистых спиртов используется представление функции диэлектрического отклика в виде трех дебаевских релаксаций:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_{n=1}^3 \frac{\Delta\epsilon_n}{1 + i\omega\tau_n}$$

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По экспериментальным данным построены широкополосные спектры метанола, этанола и пропанола (рис. 1). Спектры действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости представлены также в терминах динамической проводимости [15]. В результате обработки спектров получены параметры дебаевской релаксации. Для сопоставления на график проводимости добавлен спектр воды.

В табл. 1 для различных температур представлены результаты декомпозиции спектров метанола, этанола и пропанола. Для каждого из параметров аппроксимации показана экспоненциальная зависимость от температуры:

$$X = Ae^{\frac{\Delta E}{kT}}.$$

Построены графики зависимости проводимости от температуры для метанола, этанола и пропанола, показано, что низкочастотная и высокочастотная полки в спектре динамической проводимости имеют энергии активации одного порядка (рис. 2).

Для различных концентраций определены параметры, аппроксимирующие спектры метанола, этанола

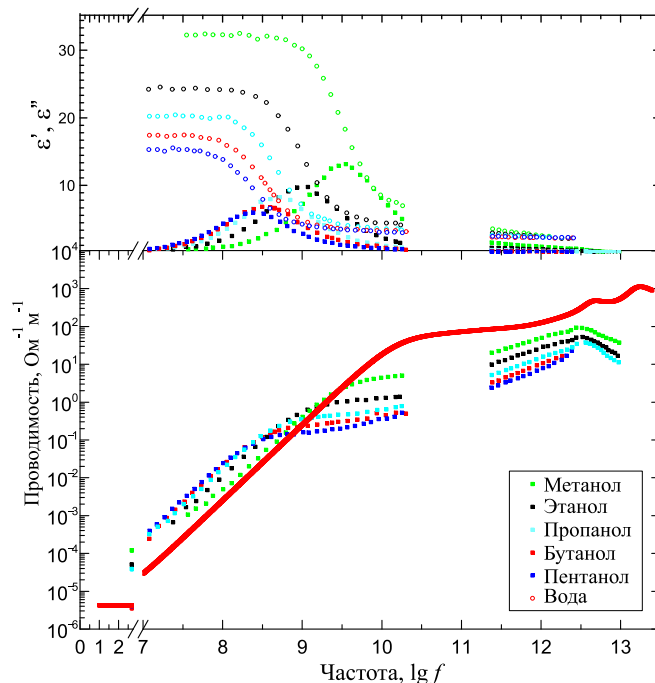


Рис. 1: Зависимости проводимости от частоты для различных спиртов и воды

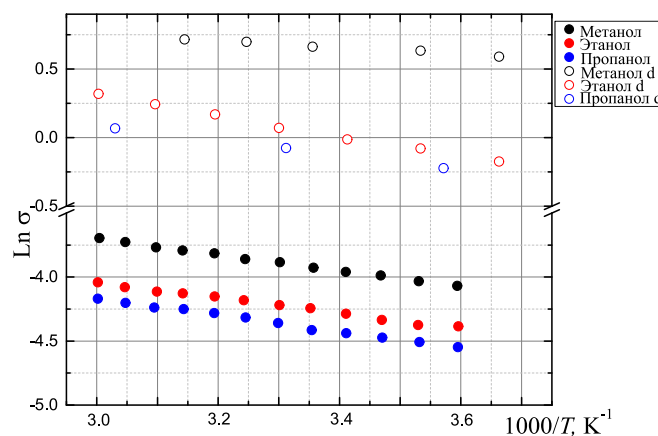


Рис. 2: Зависимости высокочастотной и низкочастотной проводимостей от температуры

и пропанола. На рис. 3 представлены спектры проводимости, действительной и мнимой части диэлектри-

Таблица II: Коэффициенты, описывающие поведение высокочастотной и низкочастотной проводимости в зависимости от температуры

	σ_{dc}		σ_d	
	$A, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$\Delta E, \text{Дж}$	$A, \text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$	$\Delta E, \text{Дж}$
Метанол	0.135×10^{-2}	-1.92×10^{-20}	73.2	-1.09×10^{-20}
Этанол	0.57×10^{-2}	-1.9×10^{-20}	456.6	-2.46×10^{-20}
Пропанол	0.58×10^{-2}	-2.04×10^{-20}	298.4	-3.34×10^{-20}

Таблица III: Параметры дебаевских релаксаций для чистого этанола

	Данная работа	Jepsen et al. [18]	Kindt et al. [13]	Barthel et al. [19]
$\Delta\epsilon_1$	19.92	19.86	20.2	19.86
$\tau_1, \text{пс}$	163	163	161	163
$\Delta\epsilon_2$	1.49	1.58	1.43	0.67
$\tau_2, \text{пс}$	4.1	3.3	3.3	8.97
$\Delta\epsilon_3$	0.84	0.96	0.79	1.53
$\tau_3, \text{пс}$	0.24	0.24	0.22	1.81
ϵ_∞	1.99	1.95	1.93	2.29

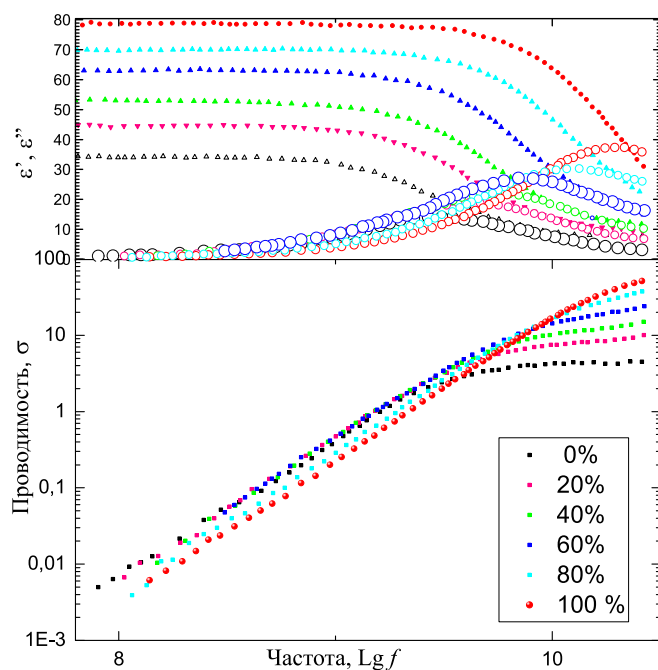


Рис. 3: Спектры диэлектрической проницаемости и проводимости для растворов метанола в воде

ческой проницаемости для водных растворов метанола в зависимости от концентрации.

Аналогичные результаты получены в [16,17], где представлен спектр этанола и смеси этанола с водой, а также сделана попытка аппроксимировать спектр смеси в виде линейной комбинации спектров чисто-

го метанола и воды. В [13] измерены спектры метанола, этанола и смеси метанола и этанола с водой, 1-пропанола и 2-пропанола в диапазоне 100 ГГц–4 ТГц. Авторы утверждают, что спектры являются результатом вращательного движения диполя в электромагнитном поле, в работе показано, что с увеличением размера молекулы процесс переориентации происходит медленнее и, соответственно, время релаксации возрастает.

В табл. 3 представлены параметры трех дебаевских релаксаций для этанола. Результаты находятся в качественном согласии с предыдущими теоретическими работами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведен детальный анализ экспериментальных диэлектрических спектров спиртов и их растворов, на основании которого реконструированы спектры диэлектрической проницаемости и проводимости одноатомных спиртов. Изучен переход от низких значений $\sigma(\omega)$ на частотах ниже 107 ГГц (область dc-проводимости) до очень высоких $\sigma(\omega)$ на частотах порядка 1010 ГГц (область дебаевской релаксации). Определены параметры дебаевской релаксации и их поведение в зависимости от температуры для растворов метанола, этанола и пропанола.

По результатам дисперсионного анализа широкополосных спектров одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол) составлены таблицы с параметрами, аппроксимирующими экспериментальные спектры, необходимые для проверки моделей диэлектрического

отклика. Впервые спектры диэлектрической проницаемости спиртов представлены в терминах динамической проводимости. Установлено, что энергии актива-

ции для высокочастотной и низкочастотной проводимости имеют один порядок.

-
- [1] *Fukasawa T., Sato T., Watanabe J., Hama Y., Kunz W., Buchner R.* Phys. Rev. Lett. 2005. **95**. 197802.
 [2] *Ellison W.J., Lamkaouchi K., Moreau J. M.* J. of Mol. Liq. 1996. **68**, N 2. P. 171.
 [3] *Yomogida Y., Sato Y.* J. of Mol. Liq. 2010. **154**. P. 31.
 [4] *Buchner R., Barthel J., Stauber J.* Chem. Phys. Lett. 1999. **306**, N 12. P. 57.
 [5] *Li R., D'Agostino C.* J. Phys. Chem. B. 2014. **118**. P. 10156.
 [6] *Ellison W.J.* J. Phys. Chem. Ref. Data. 2007. **36**, N 1. P. 1.
 [7] *Vij J.K., Simpson D.R.J., Panarina O.E.* J. Mol. Liq. 2004. **112**, N 3. P. 125.
 [8] *Sato T., Buchner R.* J. Phys. Chem. A. 2004. **108**. P. 5007.
 [9] *Ishihara Y., Okouchi S., Uedaira H.* J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1997. **93**. P. 3337.
 [10] *Sato T., Buchner R.* J. Chem. Phys. 2003. **118**, N 10.
 [11] *Khirade P.W., Chaudhari A., Shinde J.B., Helambe S.N., Mehrotra S.C.* J. Chem. Eng. Data. 1999. **44**. P. 879.
 [12] *Moller U., Cooke D.G., Tanaka K., Jepsen P.U.* J. Opt. Soc. Am. B. 2009. **26**, N 9. P. A113.
 [13] *Wakisaka A., Matsuura K., Uranaga M., Sekimoto T., Takahashi M.* J. Mol. Liq. 2011. **160**. P. 103.
 [14] *Kindt J.T., Schmittenmaier C.A.* J. Phys. Chem. 1996. **100**. P. 10373.
 [15] *Artemov V.G., Volkov A.A., Pronin A.V.* EPL. 2015. **109**. 26002.
 [16] *Egashira K., Nishi N.* J. Phys. Chem. B. 1998. **102**. P. 4054.
 [17] *Sato T., Chiba A., Nozaki R.* J. Mol. Liq. 2002. **101**, N 1–3. P. 99.
 [18] *Jepsen P., Muller U.* Optics Express. 2007. **15**, N 22. 14717.
 [19] *Barthel J., Bachhuber K., Buchner R., Hetzenauer H.* Chem. Phys. Lett. 1990. **165**. P. 369.
-

Electrodynamics of monohydric alcohols from broadband dielectric spectroscopy

A.Ô. Moiseev^{1,a}, A. A. Volkov^{2,b}, A. F. Korolyov^{1,c}

¹Department of General Physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University
Moscow 119991, Russia

²Prokhorov Institute of General Physics of the Russian Academy of Sciences
Moscow 119991, Russia

E-mail: ^amoiseev@physics.msu.ru, ^baavolkov@ran.gpi.ru, ^ckorolev_phys@mail.ru

This paper presents dielectric permittivity spectra of monohydric alcohols reconstructed in the frequency range of 500 Hz to 10 THz. The widely acknowledged method of dielectric spectroscopy has been employed, revealing the molecular dynamics of monohydric alcohols and their solutions in water by means of interpretation of results of ultra-broadband spectra measurements. Model spectra are presented using sums of Debye functions. The paper identifies Debye relaxation parameters in various frequency ranges and provides analysis of spectra patterns based on temperature and concentration. The study demonstrates exponential dependence on reciprocal temperature for each of the approximation parameters and their respective activation energies. Dynamic permittivity model was employed in analysis of alcohol spectra for the first time, making it possible to track physical processes with different timing taking place in tested media. The study identifies fields of high and low frequency permittivity without dispersion, analyzing permittivity patterns based on temperature. Comparison of the observed values of activation energies of high and low frequency permittivity indicates that they have the same order. Basic principles of the probability theory and mathematical statistics, numerical approximation and optimization of functions have been used in analysis of results of the study.

PACS: 77.22.Gm

Keywords: dielectric permittivity spectra, Debye model, monohydric alcohols, alcohol solutions.

Received 01 July 2018.

Сведения об авторах

1. Моисеев Артем Олегович — аспирант; e-mail: moiseev@physics.msu.ru.
 2. Волков Александр Александрович — доктор физ.-мат. наук, профессор; тел.: (499) 135-79-74, e-mail: aavolkov@ran.gpi.ru.
 3. Королев Анатолий Федорович — канд. физ.-мат. наук, и.о. зав. кафедрой, доцент; тел.: (495) 939-42-09, e-mail: korolev_phys@mail.ru.
-