

温度相关的微波频率下氯化钠水溶液介电特性*

王丰 贾国柱[†] 刘莉 刘凤海 梁文海

(四川师范大学物理与电子工程学院, 成都 610066)

(2012年5月18日收到; 2012年9月14日收到修改稿)

针对 NaCl 水溶液 (0.001—0.5 mol/L) 介电特性, 实验调查了频率 (200—6.25 GHz), 温度 (293—353 K)、浓度相关复介电常数. 结果表明: 频率增大的过程中虚部呈逐渐减小的趋势, 高温使离子扰动增大, 破坏了溶液内部水分子四面体结构和氢键构象而使介电常数实部减小. 与纯水相比, 溶液的损耗角正切在高温 353 K 低频区下降明显. 同时发现 2.45 和 5.8 GHz 的复介电常数随温度变化的温度窗效应, 温度窗效应导致微波加热时耗散功率的振荡变化, 温度分布不均匀现象在实验中得以证实.

关键词: 微波, 复介电常数, 介电特性, 高温探头

PACS: 87.50.S-, 77.22.Ch, 77.22.-d, 88.10.gk

DOI: 10.7498/aps.62.048701

1 引言

电解质溶液的动力学研究一直是物理化学研究的重点领域^[1,2], 在 NaCl 水溶液的介电性质的研究中, Koneshan 等^[3] 运用分子动力学模拟的方法很好地描述了与温度相关的介电性质, 文献 [4] 亦对电导率微波功率响应的非线性特性做了报道. 复介电常数的测量频率和浓度亦分别达到了太赫兹^[5] 和 5 mol/L^[6]. Chandra 和 Bagchi^[7] 以及 Amalendu^[8] 分别用基于频率相关的自扩散系数和摩擦力来描述电导率, 他们的理论与分子动力学模拟很好地解释了 Debye-Falkenhagen 效应. Gulich 等^[9] 对氯化钾水溶液的几种扩展介电弛豫公式参数的误差进行了分析, 并报道了不同频率下各温度 (283—333 K) 在不同浓度的复介电常数和等效介电常数. 另一方面, 利用电导率测量、X 射线吸收光谱^[10,11]、中子衍射^[12-14]、非线性飞秒光谱以及介电弛豫谱^[15] 等实验手段来研究离子的结构和电解质溶液的微观动力学. Peter 和 Merbold^[16] 发现在太赫兹条件下盐溶液复介电常数虚部在溶液浓度升高情况下呈减小趋势. Levy 等^[17] 采用 Cole-Cole 模型研究了水溶液介电特性 3D 理论轨

迹, 使电偶极子矩阵相互作用的研究有了开创性进展. Basey-Fisher 等^[18] 把可溶性蛋白酶与盐溶液对比, 进一步阐述了介电特性与溶液浓度的关系. Zhang 等^[19,20] 报道了高温时液体静态介电常数的渡越行为, 此外其对极性液体温度相关的静态介电常数研究对深入认知液体物理学有很大意义. 杨晓庆和黄长玛^[21] 启发性地提出了一种计算微波频率下电解质水溶液浓度相关的等效复介电常数经验公式. 由此可以进一步研究溶液的损耗、电导率等问题. 同时在固相反应中介电特性的研究也有很大进展^[22-24]. 尽管多因素相关介电特性研究进步很大, 但现有实验研究 NaCl 水溶液体系的温度大多数在 333 K 以下, 随着微波加热技术在化学领域的应用, 高温下的介电特性显得尤为重要. 基于此, 本文使用高温探头把温度扩展到了 353 K, 通过实验观察温度与介电特性的相关性, 及高温条件下介电常数等问题. NaCl 水溶液的介电常数使用 PNA-L N5230A 矢量网络分析仪进行测量, 借助高温探头及高温电缆来测量溶液在高温条件下介电特性, 使本文的实验测量温度达到 353 K, 实验过程中仪器的校准温度皆采用与测量温度同步. 运用 Havriliak-Negami 及拓展的 Deybe 方程描述介电特性. 对微波加热时的温度分布不均现象, 以及高温和离子浓

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61102044) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: jial689500@126.com

度对溶液内部构象的影响进行解释. 同时, 化学反应中, 多数属于液相反应, 这一研究也为微波辐射下稀溶液中化学反应的电磁场和温度分布计算提供基础, 从而对微波同溶液的相互作用机理与微波加热等问题的进一步研究提供可能. 在研究微波化学、地球物理、环境监测、遥感、生物探头和微波生物效应等问题时, 电解质水溶液的介电特性的研究是一个关键点.

2 实验部分

2.1 测试系统

实验系统如图 1 所示. 采用 PNA-L N5230A 矢量网络分析仪, 测量起始频率为 200 MHz, 终止频率为 6.25 GHz; Agilent 85070E 介电常数探头部分

插入待测溶液中; 为了保持恒温, 将装有待测溶液的烧杯置于 KXS-A 恒温水浴槽中 (± 0.5 K), 并用介质搅拌器在待测溶液中进行搅拌. 实验中, 分别取 1 L 纯水, 制得两组 (0.001, 0.002, 0.005 mol/L) (0.1, 0.2, 0.5 mol/L) 6 种待测物质, 均放入 293—353 K 恒温水浴锅中进行预热. 由于低浓度组溶液介电特性与纯水相比变化不明显, 本文重点研究频率相关的电导率. 每次测量时校准方式为电子短路 - 空气 - 等温纯水校准, 测试点数为 101 点, 射频带宽为 60 kHz. 高温探头测量温度范围为 243—473 K, 本测量系统需要等温纯水校验, 为保证误差在允许范围内本实验测量范围至 353 K. 本文实验研究随频率和温度变化下复介电常数, 损耗角正切的变化, 以及 2.45 和 5.8 GHz 上的电导率及损耗角正切随浓度及温度的变化, 并分析了 NaCl 水溶液体系在微波加热中温度分布不均匀现象.

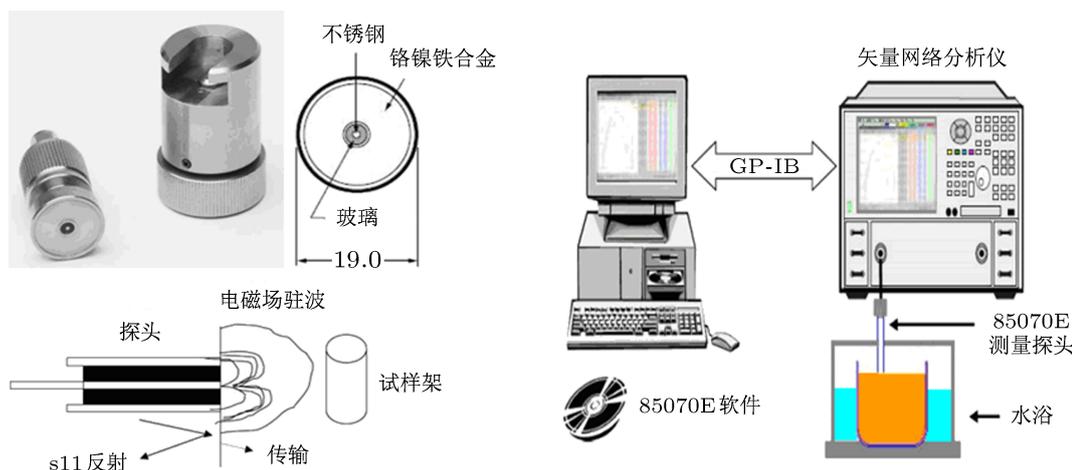


图 1 实验探头和系统

2.2 微波频率下 NaCl 等盐溶液体系的复介电系数

本文所涉及的 NaCl 水溶液为非磁性物质, 该体系的磁导率与真空中的相等. 由此可见, 介电特性集中体现在该体系复介电系数上. 物质的复介电系数为

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= \epsilon' - i\epsilon'' \\ &= \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{[(1 + j\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} - j\frac{\sigma}{\omega\epsilon_v}, \end{aligned} \quad (1)$$

常用损耗角 $\text{tg } \delta$ 来表示:

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon', \quad (2)$$

(1) 式中, ϵ' 为复介电系数的实部, 其大小反映了

介质束缚电荷的能力, ϵ'' 为复介电系数的虚部, 它反映了介质的损耗情况, 而介电系数的虚部和弛豫时间 (τ) 已经被拟合成为一种与频率相关的 Havriliak Negami 函数. 这里 ϵ_0 是静态介电常数, 本文 ϵ_∞ 取 4.11 是高频介电常数, σ 溶液的电导率, 这些都是研究自由离子所必须的介电特性, $\epsilon_v = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m 是真空中下的介电常数. α 和 β 分别是 Cole-Cole 和 Cole-Davidson 方程的常数, α 在 0—1 之间变化, 参考文献 [9] 中 β 拟合值取 0.95. 对于液体,

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

r 是偶极子半径, η 是温度相关的黏滞系数, k 是玻

尔兹曼常数.

$$\zeta_{DF} = \frac{8}{\beta_0} \frac{(\epsilon_0 - 1)}{(2\epsilon_0 + 1)^2} \tau, \quad (4)$$

ζ_{DF} 高频摩擦项, β_0 是与物性相关的函数.

3 结果与讨论

图 2 表明不同温度、浓度下的 NaCl 水溶液的频率相关介电特性, 复介电常数实部随着频率的上升呈逐步收敛的趋势, 虚部 (损耗) 呈现出扩展 Debye 的弛豫响应. 据图 2(a1), (b1), (c1) 对比发现,

高温 353 K 实部迅速减小, 由于高温使离子运动加快, 破坏了水分子形成的四面体结构和氢键构象, 这种破坏效应导致高温下介电常数实部的减小. 而图 2(a2), (b2), (c2) 是随着频率的升高介电常数虚部逐渐变小, 这主要是由于温度升高使溶液的密度减小、分子间距离加大、黏滞系数减少, 由 (3) 式可知溶液 τ 值减小, 由 (4) 式知 ζ_{DF} 减小, NaCl 水溶液的弛豫时间 (8—10 fs) 远小于纯水的弛豫时间 (8 ps), 导致损耗在高频逐步稳定, 如图 2(a2), (b2), (c2) 所示.

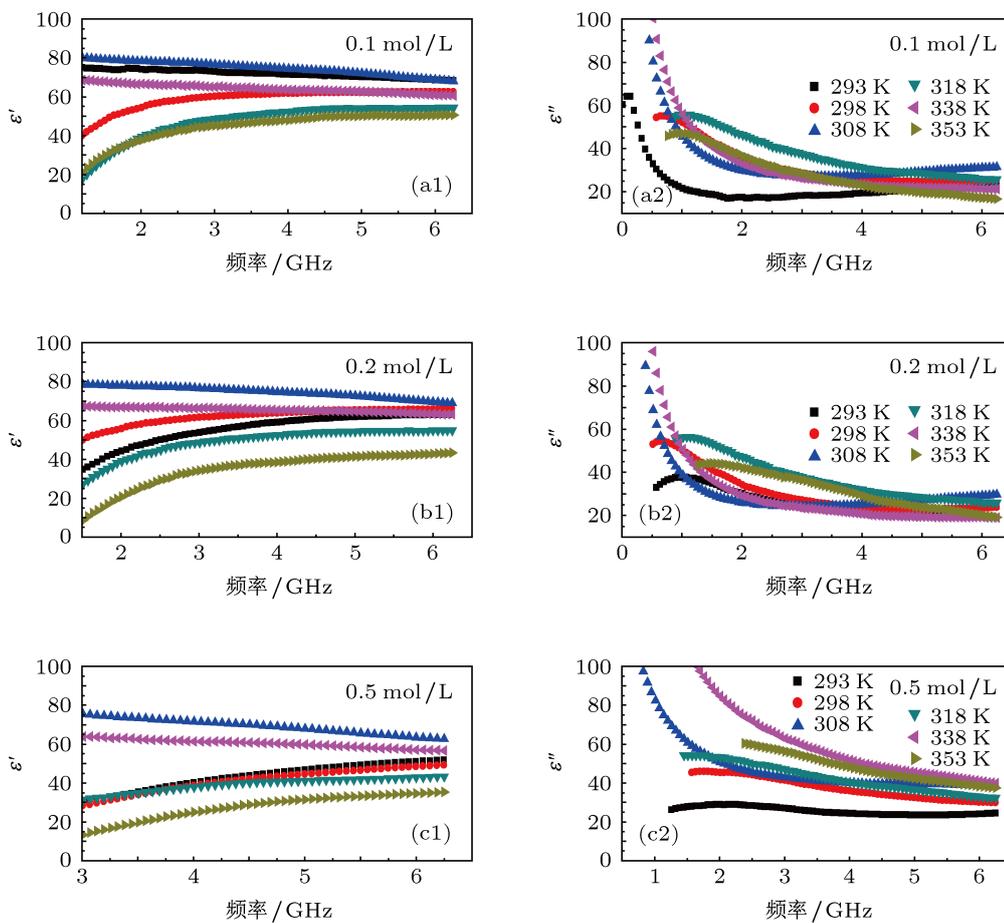


图 2 不同浓度下复介电常数

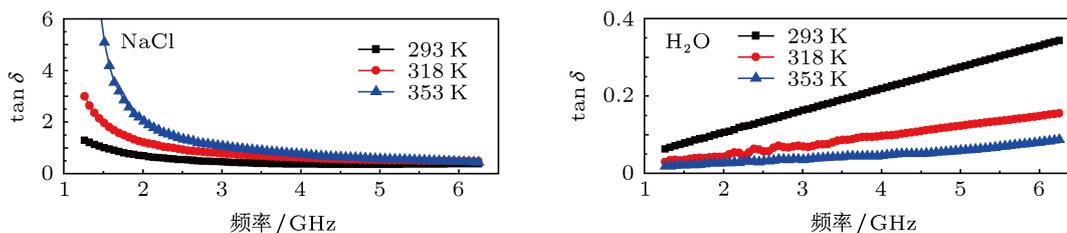


图 3 0.2 mol/L NaCl 溶液损耗角正切随频率变化

图 3 描述的是 0.2 mol/L NaCl 水溶液与纯水在三种温度下随频率变化过程中损耗角正切对比. 可见纯水的变化在这一过程中并不明显, 而溶液却在低频区发生了迅速的变化; 并且纯水的损耗角正切随频率升高而增大, 在 NaCl 水溶液中随着频率的增加损耗角正切值在低频区迅速减小; 在高频区纯水的损耗变化不明显, 而 NaCl 水溶液的损耗变化很大. 这是由于离子的加入, 使得介电弛豫时间快速下降造成.

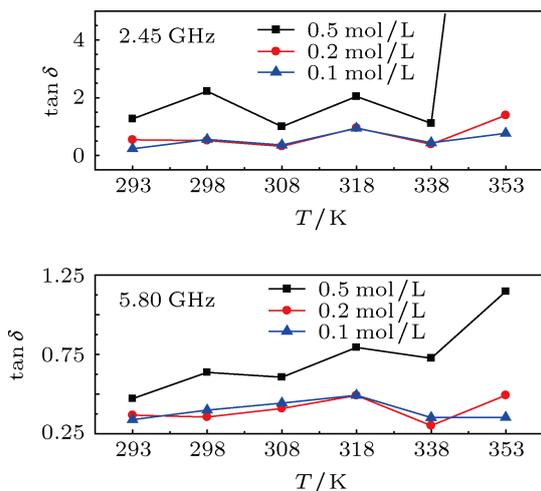


图 4 2.45 GHz 和 5.8 GHz 频率下随温度变化的损耗角正切

图 4 是 2.45 和 5.8 GHz 的频率下, 与温度相关的损耗角正切, 出现了温度窗效应, 并且离子浓度越高这种窗效应越明显, 主要是体系中钠离子被水分子包围形成水壳层结构, 氯离子也形成类似结构. 无振荡外场作用的条件下呈现对称的热分布, 在外加微波场条件下上述水合离子结构随温度线性分布的状态改变, 而非对称的热分布离子结构对微波的吸收和响应不同, 从而产生了温度窗效应. 我们使用分子动力学模拟的方法, 模拟了频率 500 MHz—10 GHz 频率微波场中的 5000 个水溶液体系, 发现在不同频率微波场下水分子氢键响应延迟时间与频率相关, 溶液中水和离子数发生改变. 根据布尔托尼公式氢键延迟时间与电导率相关, 我们推测不同频率出现温度窗效应差异在于体系氢键对不同微波频率的响应差异造成的.

电磁波在有耗介质中传播时, 一部分功率被耗散, 转化成熟, 这部分功率称为耗散功率. 耗散功率的大小与介质的介电常数有关, 介电常数是与温度和频率有关的量如 (1) 和 (3) 式. 介质单位体积产生的耗散功率^[25] 的表达式为

$$P_d(\omega) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \omega \epsilon_r''(\omega) |E|^2. \quad (5)$$

在图 5 中, 复介电常数实虚部均出现随温度变化的窗效应, 由 (5) 式可知耗散功率与频率及介电常数虚部相关, 虚部的温度窗效应使耗散功率的值变化剧烈, 导致图 6 中电解质溶液温度分布不均现象.

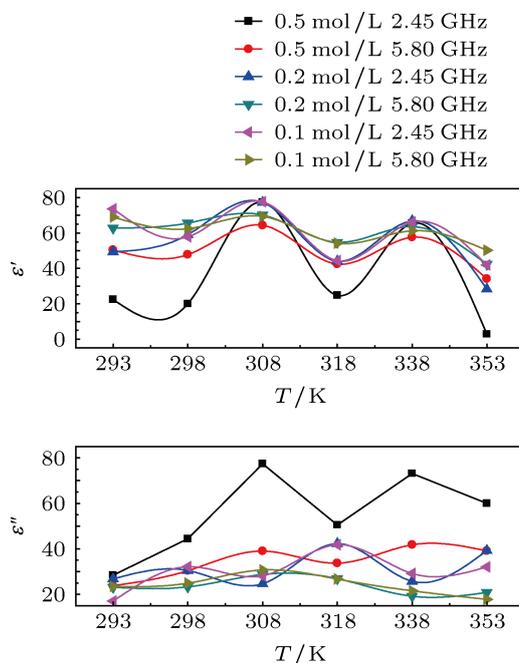


图 5 2.45 和 5.8 GHz 复介电常数随温度变化

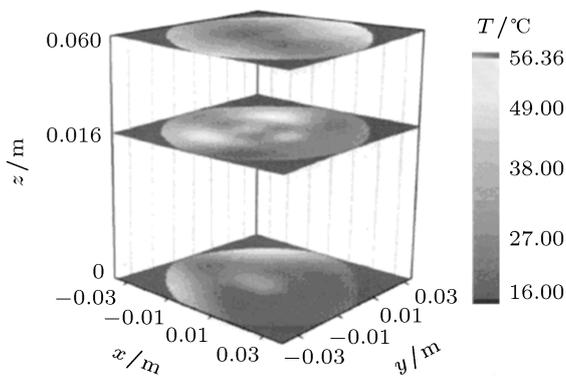


图 6 微波炉加热 0.5 mol/L NaCl 水溶液温度分布图

图 7(a) 是与浓度相关的电导率, 在浓度与微波的影响下, 2.45 GHz 条件下的溶液在 0.2 和 0.5 mol/L 时电导率变化明显, 而 5.8 GHz 条件下的电导率的值变化不大. 这是由于低浓度时高频率影响溶液内部离子运动, 使运动速率加大, 5.8 GHz 电导率明显大于 2.45 GHz 的电导率. 随着离子浓度升高到 0.2 和 0.5 mol/L 时, 溶液内部粒子间摩擦力增大抵消了 5.8 GHz 高频率的影响, 使电导率的值变化不大, 2.45 GHz 下离子浓度的增大使电导率增大.

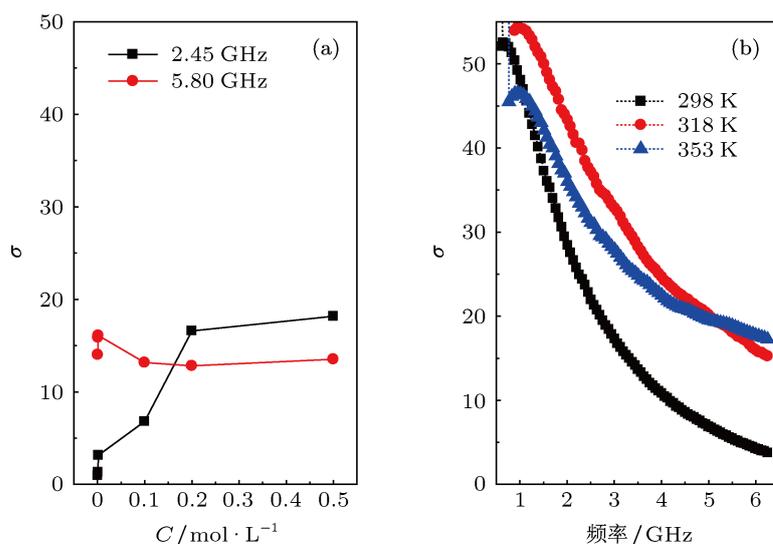


图 7 (a) 2.45 和 5.8 GHz 条件下电导率随浓度的变化; (b) 0.1 mol/L NaCl 溶液电导率随频率的变化

图 7(b) 表明, 电导率随着频率的增大呈明显的下降趋势, 低频区三个温度均出现峰值, 这种现象是基于频率变化而产生的 Debye-Falkenhagen 效应, 高频区域电导率是随着频率升高而减小, 并且电导率的变化与温度也相关, 因为频率的变化使水分子的定向发生了改变, 在之后的弛豫过程里, 摩擦力的增大使电导率减小.

图 8 是不同温度下的电导率 σ 整体呈上升趋势的变化情况, 出现了温度的扰动现象, 在 2.45 GHz 情况下这种扰动更明显. 根据 Debye-Hückel 理论, 说明在低频条件下温度对离子的运动速率影响很大, 而且高浓度条件下电导率弛豫对温度有明显的选择性.

4 结论

本文通过实验对 NaCl 水溶液在微波频率下温度、浓度变化时的介电特性做了实验研究, 结果显示这些变量与介电常数均呈强烈的相关性. 尤其在高温条件下, 溶液内部水分子构象被破坏, 导致介电常数实部减小. 离子的加入使溶液的弛豫时间明显降低 (纯水的皮秒级降低到了飞秒). 而 2.45 GHz 损耗角变化印证了我们前期微波加热的热效率问题. 复介电常数的实部虚部均出现了温度窗效应, 这种变化导致了微波加热过程中的温度分布不均匀现象. 还发现离子浓度增大, 摩擦力会与高频微波场响应的水分子和离子运动产生的作用相抵, 使高频下的电导率变化不明显.

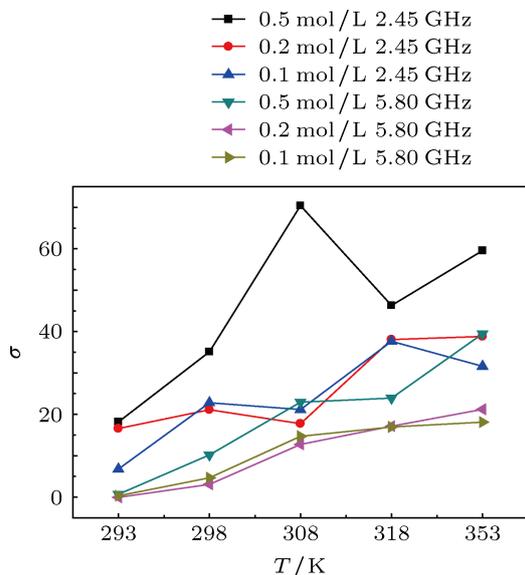


图 8 2.45 和 5.8 GHz 条件下电导率 σ 随温度的变化

感谢四川师范大学物理与电子工程学院电子实验室的汪文蝶、卫萌茵老师提供的支持.

- [1] Hamed H S, Owen B B 1958 *The Physical Chemistry of Electrolyte Solutions* (New York: Reinhold) pp4–7
- [2] Hubbard J B, Wolynes P G 1988 *The Chemical Physics of Salvation* (New York: Elsevier) pp2–3
- [3] Koneshan S, Rasaiah J C 2000 *J. Chem. Phys.* **118** 113
- [4] Huang K M, Jia G Z, Yang X Q 2008 *Acta Phys. Chem. Sin.* **24** 20 (in Chinese) [黄卡玛, 贾国柱, 杨晓庆 2008 物理化学学报 **24** 20]
- [5] Jepsen U P, Merbold H 2010 *J. Infrared Milli. Terahz Waves* **31** 430
- [6] Peyman A, Gabriel C, Grant E H 2007 *Bioelectromagnetics* **28** 264
- [7] Chandra A, Bagchi B 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 10024
- [8] Chandra A, Bagchi B 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1876
- [9] Gulich R, Köhler M, Lunkenheimer P, Loidl A 2009 *Radiat. Environ. Biophys.* **48** 107
- [10] Wallen S L, Pfund D M, Fulton J L 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 4039
- [11] Ferlat G, Miguel A S, Jal J F, Soetens J C, Bopp P A, Hazemann J L, Testemale D, Daniel I 2002 *J. Mol. Liq.* **101** 127
- [12] de Jong P H K, Neilson G W, Bellissent-Funel M C 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 5155
- [13] Yamaguchi T, Yamaguchi M, Ohzono H, Wakita H, Yamanaka K 1996 *Chem. Phys. Lett.* **252** 317
- [14] Soper A K, Weckström K 2006 *Biophys. Chem.* **124** 180
- [15] Kropman M F, Bakker H J 2001 *Science* **291** 2118
- [16] Peter U J, Merbold H 2012 *J. Infrared Milli Terahz Waves* **31** 430
- [17] Levy E, Puzenko A, Kaatz U, Ishai P B, Feldman Y 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 114503
- [18] Basey-Fisher T H, Hanham S M, Andresen H, Maier S A, Stevens M M, Alford N M, Klein N 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 233703
- [19] Zhang L L, Huang X R, Zhou H W, Huang Y N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077701 [张丽丽, 黄欣茹, 周恒为, 黄以能 2012 物理学报 **61** 077701]
- [20] Zhang L L, Huang X R, Zhou H W, Huang Y N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 187701 (in Chinese) [张丽丽, 黄欣茹, 周恒为, 黄以能 2012 物理学报 **61** 187701]
- [21] Yang X Q, Huang K M 2006 *IEEE Trans. on GRS.* **43** 315
- [22] Zhao S C, Li G R, Zhang L N, Wang T B, Ding A L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3711 (in Chinese) [赵苏串, 李国荣, 张丽娜, 王天宝, 丁爱丽 2006 物理学报 **55** 3711]
- [23] Tang H M, Deng K, Hu X S, Sun Y G, Chen H, Lin Y, Lin Z R 2010 *J. Sichuan Normal Univ.* **33** 833 (in Chinese) [唐红梅, 邓科, 胡祥书, 孙永贵, 陈洪, 林云, 林展如 2010 四川师范大学学报 **33** 833]
- [24] Dong C J, Chen Q Y, Xu M, Zhou H P, Duan M Y, Hu Z G 2009 *J. Sichuan Normal Univ.* **32** 781 (in Chinese) [董成军, 陈青云, 徐明, 周海平, 段满益, 胡志刚 2009 四川师范大学学报 **32** 781]
- [25] Wu X H, Yang X Q, Huang K M 2009 *CIESC J.* **60** 303 (in Chinese) [吴欣华, 杨晓庆, 黄卡玛 2009 化工学报 **60** 303]

Temperature dependent dielectric of aqueous NaCl solution at microwave frequency*

Wang Feng Jia Guo-Zhu[†] Liu Li Liu Feng-Hai Liang Wen-Hai

(College of Physics and Electronics Engineering, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

(Received 18 May 2012; revised manuscript received 14 September 2012)

Abstract

Dielectric properties of aqueous NaCl solution, which are dependent on temperature (293–353 K), with a concentration in a range of 0.001–0.5 mol/L at microwave frequencies ranging from 200 MHz to 6.25 GHz are studied experimentally. The results indicate that imaginary part decreases with frequency increasing, and tetrahedral structure of H₂O and hydrogen bond of aqueous NaCl solution is broken by high temperature, leading to the decreasing of real part of dielectric. The loss angle tangent in solution obviously decreases in a low frequency zone at 353 K compared with that in pure water. Temperature window effect that complex dielectric increases or decreases with temperature varying at 2.45 GHz and 5.8 GHz, thereby leading to the oscillation of dissipation power in microwave heating process and the nonequilibrium distribution of temperature is also confirmed.

Keywords: microwaves, complex permittivity, dielectric property, high temperature probe

PACS: 87.50.S–, 77.22.Ch, 77.22.–d, 88.10.gk

DOI: 10.7498/aps.62.048701

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61102044).

[†] Corresponding author. E-mail: jia1689500@126.com