正丙醇、正丁醇和正辛醇中 Debye 弛豫动力学的测量与分析*

王丽娜 赵兴宇† 尚洁莹 周恒为

(伊犁师范大学物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 伊宁 835000)

(2022 年 9 月 23 日收到; 2022 年 10 月 28 日收到修改稿)

单羟基醇具有其他液体通常所不具备的 Debye 弛豫过程, 随着研究工作的开展, 一些与之相关的新现象和新问题也逐渐被发现, 深化了对物质结构和动力学的认知. 为了进一步研究 Debye 弛豫过程的动力学及其受分子构成影响的情况, 本文通过介电谱方法对 3 种无支链无侧基伯醇中的 Debye 弛豫进行测量与分析, 揭示了该过程的一些变化规律. 在正丙醇、正丁醇和正辛醇这 3 种伯醇中 Debye 过程的特征温度、Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 温度的倒数和强度参量以及弛豫单元在高温极限下的激活能和固有振动频率的对数几乎都随分子内碳原子数的增加而线性增加. 但是 VFT 温度变化不大, 具有一致性, 表明这 3 种单羟基醇中 Debye 过程的弛豫单元应该相同, 进一步验证了 Debye 弛豫来源于氢键分子链中羟基的观点. 将样品的沸点和熔点等信息与上述激活能的变化进行对比, 表明氢键作用与分子之间的整体相互作用具有正相关性. 另外, 将强度参量的变化情况与相关理论进行结合, 给出了研究液体脆性的一个可能视角; 三者弛豫过程与乙醇结果的对比, 显示出 Debye 弛豫与 α 弛豫的分离程度会受到分子链长的影响, 也为 Debye 弛豫的研究提供了切入点. 这些结果将为单羟基醇 Debye 弛豫的进一步理解与研究产生促进作用, 也为相关理论提供检验性的实验信息.

关键词: Debye 弛豫, 单羟基醇, 介电谱, 玻璃化转变

PACS: 77.22.Gm, 82.30.Rs, 61.25.Em, 64.70.pm **DOI:** 10.7498/aps.72.20221856

1 引 言

单羟基醇是一类十分常用的溶剂, 而且在学术上为物质性质与规律的认知提供了重要信息[1]. 虽然对单羟基醇的研究已经持续了 100 多年, 但依然存在一些有趣的新现象和新问题不断地被发现[1–9], 促使人们对物质结构和动力学进行深入探索. 与水和蛋白质一样, 在单羟基醇中也存在着氢键作用, 所以对单羟基醇的研究将有助于理解其他氢键物质的行为. 另外, 单羟基醇较容易形成玻璃, 是玻璃化转变研究的重要对象[1,10]. 玻璃化转变在有机小分子、无机物、合金、高分子和胶体等中普遍存在, 是凝聚态物理和软物质物理的重要研究内容[11–13], 但是至今并未建立起被普遍接受和认可的理论和模型[14]. 因此, 单羟基醇的研究也对促进玻璃化转变的认知具有重要作用.

与一般的玻璃形成液体 (glass-forming liquid) 相比, 单羟基醇除了有 α 弛豫和 β 弛豫等过程外, 还存在着一个比 α 弛豫更慢的弛豫过程, 称为 Debye 弛豫[2–5,10,15]. Huth 等[2] 和 Jakobsen 等[3] 的研究结果都显示单羟基醇介电谱中的 Debye 弛豫过程具有比 α 弛豫更大的强度, 但并不与体系的玻璃化转变相对应, 而且 Huth 等[2] 发现其在比

* 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2021D01C464) 和伊犁师范大学博士科研启动基金 (批准号: 2022YSBS002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xyzphys@163.com

© 2023 中国物理学会 Chinese Physical Society

热曲线上没有对应信息. Wang 等[10] 通过对比系列单羟基醇中热力学与动力学玻璃化转变温度以及非指数因子, 表明单羟基醇中 Debye 弛豫的上述特征具有普遍性. 另外, Jakobsen 等[3] 的研究还表明该过程在剪切模量中也没有对应的信号. 研究认为该 Debye 弛豫过程与氢键作用下所形成的链状单元 (这里称为氢键分子链) 有关[4,5,15].

另外, 近年来在分析单羟基醇中 Debye 弛豫的介电强度随温度的变化情况时, Gainaru 等[4] 发现其介电强度在 250 K 附近存在着异常变化, 并且近红外吸收率和核磁共振的化学位移也存在类似情况. Bauer 等[5] 进一步对 5 种单羟基醇开展了研究, 也确认了上述物理量在 250 K 附近的异常变化. 这些量的异常变化被认为与氢键分子链的瓦解有关[4,5], 但是就介电强度来说, 其随温度的异常变化行为并不能通过传统的介电强度理论来描述[5,6]. 在 Gainaru 等[15] 给出的瞬态氢键分子链的基础上, Wang 等[6,7] 提出了一个无限长自由旋转赝自旋链 Ising 模型, 并求解出了介电强度随温度变化的严格解; 同时还结合 Glauber 动力学, 给出了该模型的弛豫时间和复介电常数的表达式; 将这些理论结果与实验数据进行对比, 表明它们能在较大的温度范围内符合得比较好. 此外, Gao 等[16] 对两种长链单羟基醇和两种混合体系进行研究时, 发现 Debye 弛豫表现出了明显的宽化; Zhao 等[8,9] 在对 3 种单羟基醇中离子电导率进行研究时, 发现其随温度的变化行为也不同于一般的玻璃形成液体.

虽然研究者已经在单羟基醇中观察到了上述奇特性质, 并进行了初步分析, 但是对其认知并不充分, 需要开展更为深入与细致的研究. 正丙醇、正丁醇和正辛醇为线性伯醇, 其分子中的羟基位于端点碳原子上, 并且无支链和侧基; 它们分子之间的主要差别是碳链长度不同, 并且结构较为简单, 便于分析. 本文从分子链构成有所不同的角度入手, 采用宽频介电谱方法对这 3 种单羟基醇中 Debye 过程的弛豫动力学进行了研究. 结果显示这 3 种单羟基醇 Debye 过程的强度参量、特征温度和完全冻结温度的倒数以及弛豫单元在高温极限下的激活能和固有振动频率的对数, 与分子中碳原子数之间满足类似的变化规律, 几乎都呈线性关系; 并且将该实验结果与相关数据和理论相结合, 揭示出了强度参量和单羟基醇中 Debye 弛豫与 α 弛豫的偏离程度对分子链长具有一定的依赖性, 为 Debye 弛豫的进一步研究和脆性的理解产生启发作用.

2 实 验

实验所用的样品为正丙醇、正丁醇和正辛醇, 含量分别为≥99%, ≥99.5% 和≥99%, 均为阿拉丁公司生产. 样品的复介电常数是通过 Novocontrol 公司 Beta-NB 型宽频阻抗分析仪采用平行板电容法进行测量的[8], 测量频率 f 的范围是 1—10^6 Hz, 温度范围约为 110—285 K. 本文的实验数据是在降温过程中测得的, 降温速率都为 1.5 K/min, 样品周围的环境是压强为 0.1 Pa 的真空, 冷源为液氮.

3 实验结果与讨论

3.1 复介电常数

图 1—3 分别为正丙醇、正丁醇和正辛醇的复介电常数 ε^* 的实部 ε' 和虚部 ε'' 随温度 T 的变化情况, 这里 $\varepsilon^* = \varepsilon' - \mathrm{i}\varepsilon''$ (i 为虚数单位, $\mathrm{i} = \sqrt{-1}$). 可以看出, 3 种样品的介电谱具有一致性, 在 ε' 和 ε'' 上都呈现出 3 个过程, 在图中分别标记为 K_α, K_D 和 C_d 以及 P_α, P_D 和 L_d, 依次对应于 α 弛豫、Debye 弛豫和载流子的扩散运动[8,17]; 图中主要显示的是本文重点关注的 Debye 弛豫, 同时为了便于 α 弛豫的观察, ε' 是采用对数轴呈现的. α 弛豫和 Debye 弛豫在 ε' 曲线上表现为台阶式变化, 而在 ε'' 上则表现为一个弛豫峰, 二者一一对应. 这些结果都与其他文献中所得到单羟基醇液体的介电谱信息相一致[4,5]. 图 1—3 中的 C_0 是实验前未放入样品时电极板所构成的电容器的电容, 其值在同一次实验中保持不变, 但不同的实验中会发生变化, 具体见文献 [8].

α 弛豫和 Debye 弛豫这两个过程反映的都是分子中等效电偶极子在外电场作用下所产生的取向运动, 其中 α 弛豫与液体玻璃化转变相对应[2,3,10], 体现的是分子协同运动, 而 Debye 弛豫则认为与单羟基醇中氢键分子链内羟基运动有关[4–7,10,15], Xu 等[18] 的研究表明该弛豫本质上是一个熵驱动过程. C_d 和 L_d 过程则认为是由样品中杂质离子在外电场作用下的运动所引起的, 与样品中的离子电

导相联系. 借助复电容与复阻抗之间的关系, 可以导出介质中载流子所形成的电导对复介电常数的贡献量 $\varepsilon_{\rm d}^*$. 按照该思路来理解, 电导只会对 ε'' 产生贡献, 而不对 ε' 产生贡献, 具体关系为[19−21]

$$\varepsilon_{\rm d}^* = -{\rm i}\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}, \tag{1}$$

式中 σ 是介质中载流子的电导率; ω 为交变外电场的角频率, $\omega = 2\pi f$. 一般情况下, 上述结果对载流子是电子时是适用的. 但是, 由于离子并不能像电子一样穿过电容器的极板, 因此, 在外加电场的作用下, 离子可能会在极板附近出现聚集, 在这种情况下将会出现对上述理论结果的偏离[22], 该聚集也会对 ε' 产生影响, 图 1—3 中 $C_{\rm d}$ 所标示的曲线正是该影响所造成的. 对离子电导来说, 只有当离子浓度足够小, 极板间距足够大, 外场频率足够高时, 方程 (1) 才成立.

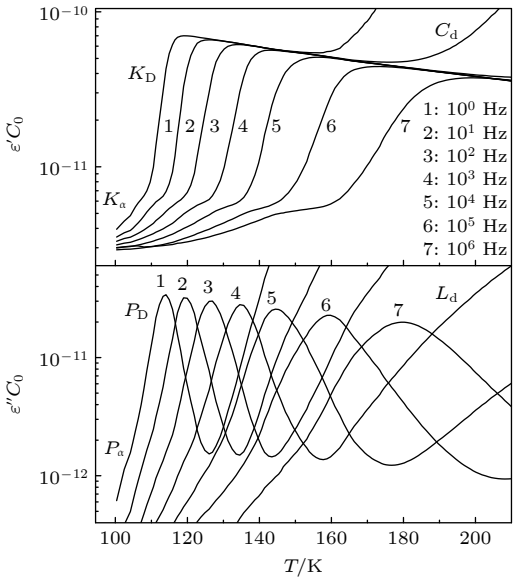

图 1 正丙醇的复介电常数

Fig. 1. Complex dielectric constant of n-propanol.

从图 1—3 可以看出, Debye 弛豫过程比 α 弛豫明显的多, 这也与其他单羟基醇的结果相一致[4,5]. 由于 Debye 弛豫远强于 α 弛豫, 使得对 α 弛豫的分析变得较为困难, 而且误差也会较大. 因此, 本文将主要对 Debye 弛豫过程进行分析. 需要说明的是, 本工作还对分子碳链长度在上述 3 种样品跨度范围内及其附近的线性伯醇进行了筛查, 但在本文的降温速率下, 除乙醇外都会出现结晶, 因此无法充分测得 Debye 弛豫的信息. 而对于乙醇来说, 在文献 [23]中, 其介电谱上强度最大的弛豫过程是被作为 α 弛豫进行分析的; 而文献 [24] 认为乙醇中应该具有 Debye 弛豫过程, 并通过对文献 [23] 中的数据进行重新分析, 表明该强度最大的过程属于类 Debye 弛豫. 文献 [24] 给出的乙醇的 Debye 弛豫的弛豫时间与 α 弛豫的比值相对较小, 并且随 α 弛豫的弛豫时间的延长表现出先缩短后延长的趋势, 明显不同于文献 [5] 给出的多种单羟基醇中该比值先增大后减小的变化规律. 这些结果说明乙醇中 Debye 弛豫与 α 弛豫比较靠近, 并造成了对其进行分离较为困难.

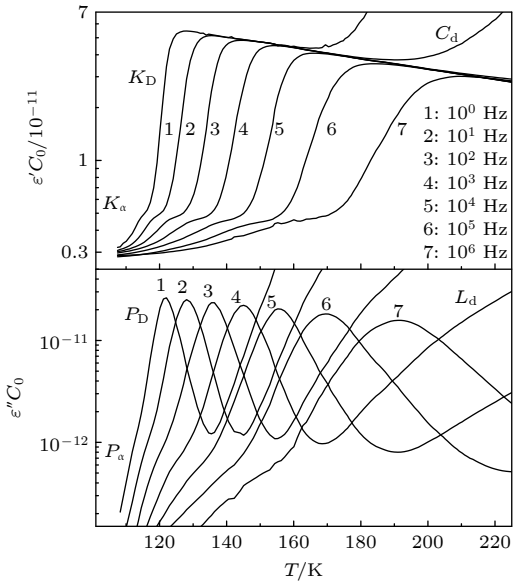

图 2 正丁醇的复介电常数

Fig. 2. Complex dielectric constant of n-butanol.

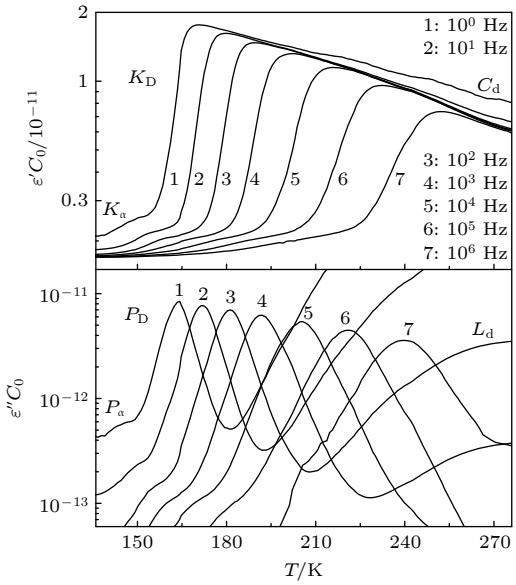

图 3 正辛醇的复介电常数

Fig. 3. Complex dielectric constant of n-octanol.

3.2 Debye 过程的弛豫时间和弛豫动力学参量

对于 Debye 弛豫过程来说, 其对液体介电谱的贡献$\varepsilon_{\rm D}^*$为

$$\varepsilon_{\rm D}^* = \frac{\Delta\varepsilon}{1+{\rm i}\omega\tau}, \tag{2}$$

其中, $\Delta\varepsilon$是 Debye 弛豫的介电强度; τ是液体中 Debye 过程的弛豫时间, 是温度的函数. 由方程 (2) 可得到其虚部$\varepsilon_{\rm D}''$:

$$\varepsilon_{\rm D}'' = \Delta\varepsilon\frac{\omega\tau}{1+(\omega\tau)^2}, \tag{3}$$

对于方程 (3) 来说, 当

$$\tau = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \tag{4}$$

时, ε''取最大值.

从图 1—3 可以看出, 在ε''曲线上所呈现的 Debye 弛豫峰峰顶附近的范围内, α 弛豫和离子电导对ε''的贡献都远远小于 Debye 弛豫的. 因此, 图 1—3 中所呈现的 Debye 弛豫峰的峰顶所对应的温度也就与真实的 Debye 过程的$\varepsilon_{\rm D}''$最大值对应的温度几乎一致. 因此可以依据方程 (4) 来求得图 1—3 中各 Debye 弛豫峰峰顶所对应温度下的液体中 Debye 弛豫过程的弛豫时间τ, 所求的 3 种样品的 Debye 弛豫的τ如图 4 所示.

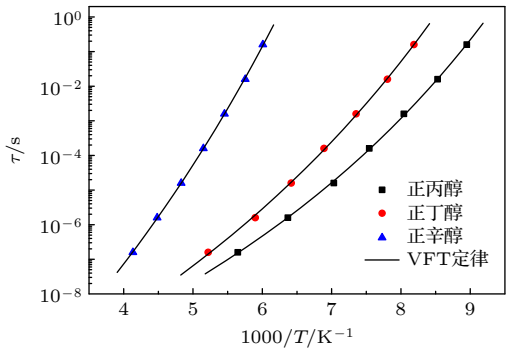

图 4 正丙醇、正丁醇和正辛醇中 Debye 过程的弛豫时间τ

Fig. 4. Relaxation time τ of Debye processes in n-propanol, n-butanol and n-octanol.

弛豫时间τ随温度T的变化可以用经验公式 Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 方程[25−28]

$$\tau = \tau_0 {\rm e}^{A/(T-T_0)} \tag{5}$$

来描述, 其中τ_0, A和T_0都是与温度无关而与材料有关的常数, τ_0称为指数前因子, T_0为 VFT 温度. 当$T_0 = 0$时, 方程 (5) 即为 Arrhenius 方程[12,29]. 将方程 (5) 与 Arrhenius 方程结合起来考虑, A和τ_0可以分别与弛豫单元在高温极限下的激活能与弛豫时间相对应, 其中τ_0与此时弛豫单元固有振动频率ν_0之间满足$\nu_0 = 1/\tau_0$[30,31]. 方程 (5) 也可以写成[29,32]:

$$\tau = \tau_0 {\rm e}^{DT_0/(T-T_0)}. \tag{6}$$

这里 D 称为强度参量[29,32,33](strength parameter), 可以发现$D = A/T_0$.

运用方程 (5) 对 3 种单羟基醇 Debye 弛豫过程的τ进行拟合 (见图 4), 所得的A, ν_0, D和T_0的值如图 5、图 6 和表 1 所示. 原则上来讲, 在得到了A, ν_0和T_0这 3 个参数的值之后, 就可以计算出$T > T_0$范围内任意温度下的τ, 反过来也能得到特定时间尺度所对应的温度. 对于 α 弛豫过程来说, 当弛豫时间为 100 s 时, 其所对应的温度为动力学玻璃化转变温度$T_{\rm g}$, 基本与热力学玻璃化转变温度相对应[29], 而 VFT 温度则对应于理想玻璃化转变温度[11]. 在研究单羟基醇时, 通常也会给出τ=100 s 时对应的特征温度T_{100}, 三者的T_{100}值见图 6 和表 1. 从图 5 和图 6 可以看出, A, D, $\log\nu_0$,

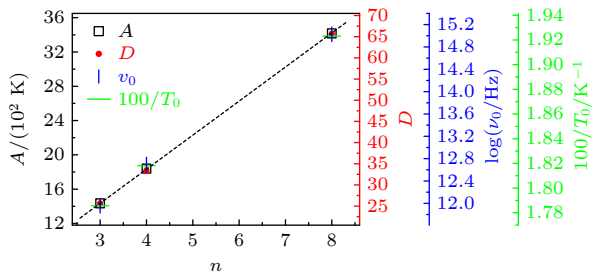

图 5 正丙醇、正丁醇和正辛醇的 A, D, ν_0和 T_0随 n 的变化图

Fig. 5. Evolution of A, D, ν_0 and T_0 vs. n in n-propanol, n-butanol and n-octanol.

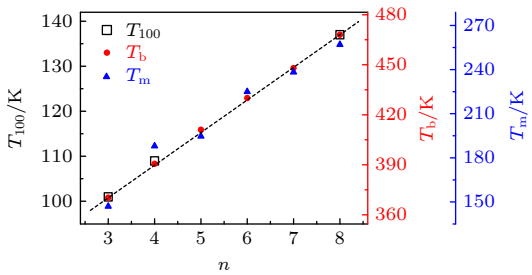

图 6 正丙醇、正丁醇和正辛醇的 T_{100}, 以及 n=3—8 时的该类线性伯醇的 $T_{\rm b}$ 和 $T_{\rm m}$

Fig. 6. T_{100} of n-propanol, n-butanol and n-octanol as well as $T_{\rm b}$ and $T_{\rm m}$ of such linear primary alcohol when n = 3–8.

表 1 正丙醇、正丁醇和正辛醇的 n, A, ν_0, T_0, T_{100} 以及 D 值

Table 1. Values of n, A, ν_0, T_0, T_{100} and D in n-propanol, n-butanol and n-octanol.

样品	n	A /K	ν_0 /Hz	T_0 /K	T_{100} /K	D
正丙醇	3	1434	9.08×10^{11}	56	101	25.6
正丁醇	4	1839	4.97×10^{12}	55	109	33.4
正辛醇	8	3416	1.06×10^{15}	52	137	65.7

$1/T_0$ 和 T_{100} 随着线性伯醇中碳原子数 n 的增大而增大, 基本上呈线性关系. 由于 T_{100} 与 T_g 相差并不太大[10], 因此, T_{100} 随 n 的增大表明链长越大 T_g 越高. $\log\nu_0$ 的变化情况表明 ν_0 随 n 按照指数形式增大.

4 讨 论

一般分子之间的相互作用力主要表现为范德瓦耳斯力, 而在单羟基醇中, 除范德瓦耳斯力外, 还存在氢键作用. 在分子结构相似的情况下, 分子间相互作用越强, 相应的物质的沸点 T_b 和熔点 T_m 也会较高. 正丙醇、正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇和正辛醇这 6 种物质的 T_b 和 T_m 如图 6 所示, 呈现出依次升高的趋势. 图 6 中的 T_b 和 T_m 值均取自 NIST Chemistry WebBook, 其中正丙醇、正戊醇和正庚醇的 T_m 的原始来源是文献 [34], 其余的数据都是系列文献结果的平均值. T_b 和 T_m 的依次升高, 说明随着 n 的增大, 单羟基醇中分子间的整体相互作用是在逐渐增强的. 同时, 图 6 还显示 T_{100} 的变化与 T_m 和 T_b 也具有相同的趋势, 其中 T_{100} 与 T_b 之间表现出了更强的线性关系, 而且文献 [35] 的研究结果也表明了 T_g 和 T_b 之间近似满足线性关系. 该结果可以解释为: T_b 体现的是液体中分子间的相互作用[35], 相对地来说, T_m 则是晶体性质的体现, 不仅与分子间的相互作用有关, 而且也受晶体结构影响; 而 T_g 和 T_{100} 都是反映液体弛豫动力学持续慢化的特征参量, 因此它们都与 T_b 呈现出了更强的相关性. 将这些单羟基醇与碳链结构相同的烷相比, 可以发现单羟基醇的沸点和熔点要高得多, 它们之间仅有的差别就是其中一端的碳原子相连的一个氢被羟基取代了, 而羟基之间是可以形成氢键的, 所以烷的沸点和熔点与醇的之间的显著差别正说明了氢键在单羟基醇中起着重要作用. A 是弛豫单元在高温极限下的激活能, 其大小能够反映弛豫单元之间相互作用强弱的信息; A 随 n 的增大, 说明弛豫单元之间的作用在增大. Debye 弛豫主要来源于氢键分子链中羟基的转向[4,5,15], 所以上述结果表明, 羟基之间的作用 (即氢键作用) 会随着 n 的增大而增大, 与分子之间的整体相互作用具有正相关性.

对 A 和 ν_0 都表现出随 n 的增大而增大的正相关性来说, 考虑到分子链长的变化, 可以理解为 A 的增大可能来源于分子链长度增大时, 链的空间构象增加, 便于更强氢键作用的形成, 同时分子链长的增大, 氢键分子链的形状和体积也增大, 也会造成链间的空隙增大, 从而为羟基的转向提供更为充足的空间, 表现为 ν_0 的增大.

虽然在图 5 中 $1/T_0$ 会随 n 的增大而增大, 但从表 1 也可以看出与 T_{100} 相比, T_0 变化并不大, 数值基本一致. 从动力学上来看, T_0 对应于弛豫单元完全冻结的温度; 三者的 T_0 基本一致, 说明虽然 3 种物质的分子不同, 但是产生 Debye 过程的弛豫单元应该是一致的, 也进一步验证了 Debye 弛豫与氢键分子链中羟基转向有关的观点.

在描述 α 弛豫时, 强度参量 D 和脆度[29](fragility) m 都可以用来描述液体的强脆情况, 即弛豫时间偏离热激活行为 ($D=\infty$) 的程度; D 越小该偏离程度越大, 脆性 (fragile) 越大[29]. 对于大多数脆性液体来说, 通常 $D<10$; 当 $D\geqslant100$ 时, 在 VFT 方程的图形中将很难区分出与 Arrhenius 方程的差别[12,29,33]. 从表 1 中 D 的值可以看出, Debye 弛豫过程的 D 都较大, 表明 Debye 弛豫偏离热激活行为的程度较小. 研究表明, 对于独立分子链来说, 当链长不发生变化时, 其弛豫时间随温度的变化满足 Arrhenius 方程; 但是如果考虑在分子热运动的作用下, 链长会随着温度的升高而变短, 体系的弛豫时间则将满足 VFT 方程[30,31]; 从这一角度来看, D 的增大意味着链长更大的分子所形成的氢键分子链长度受热运动影响较小, 这与 A 值较大也相一致. D 随分子链长而改变的信息将会促进对 D 变化原因的探讨, 而且由于在描述 α 弛豫时 D 的变化反映了液体脆性的不同, 所以本文也为液体脆性的理解与起源问题的探讨引入一个视角.

正丙醇、正丁醇和正辛醇的介电谱中都表现出了清晰的 Debye 弛豫和 α 弛豫, 而在乙醇中二者则比较靠近, 不易分辨[23,24]. 乙醇与上述 3 种单羟基醇的结构相似, 仅碳链长度有些许差别, 但乙醇中 Debye 弛豫与 α 弛豫的分离程度却与它们有显著差别, 说明分子链长会对 Debye 弛豫与 α 弛豫的分离程度产生影响, 这也为进一步研究单羟基醇中 Debye 弛豫动力学的影响因素提供了切入点.

5 结 论

通过介电谱方法对分子构成渐变的 3 种单羟基醇中 Debye 弛豫过程的动力学进行了研究, 揭示了 Debye 弛豫的一些变化规律. 正丙醇、正丁醇和正辛醇中 Debye 过程的特征温度 T_{100}、VFT 温度的倒数 $1/T_0$ 和强度参量 D 以及弛豫单元在高温极限下的激活能 A 和固有振动频率 ν_0 的对数都随分子中碳原子数 n 几乎呈现线性增加, 但 T_0 的变化不大, 只有 4 K. 三者 T_0 的基本一致说明虽然 3 种物质中分子不同, 但是产生 Debye 过程的弛豫单元应该是一致的, 进一步验证了 Debye 弛豫与氢键分子链中羟基转向有关的观点. A 的增大表明氢键作用会随着 n 的增大而增大, 与分子之间的整体相互作用具有正相关性. ν_0 的增大可能来源于链长增加导致的链间空隙增大. Debye 弛豫的 D 会受分子结构及其相互作用的影响而变化, 这一信息为玻璃形成液体脆性的理解产生启发作用. 与乙醇结果的对比, 表明 Debye 弛豫和 α 弛豫的分离程度与分子链长有关, 这也为 Debye 弛豫影响因素的探索提供了切入点. 本文结果将对更为深入地认知物质的结构和动力学产生促进作用, 也为相关理论研究提供了检验性的实验信息. 当然, 氢键作用受分子构成影响的情况以及羟基转向与单羟基醇微观结构之间的关系都还有待于进一步研究与验证.

参考文献

[1] Böhmer R, Gainaru C, Richert R 2014 *Phys. Rep.* **545** 125
[2] Huth H, Wang L M, Schick C, Richert R 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 104503
[3] Jakobsen B, Maggi C, Christensen T, Dyre J C 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 184502
[4] Gainaru C, Kastner S, Mayr F, Lunkenheimer P, Schildmann S, Weber H J, Hiller W, Loidl A, Böhmer R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 118304
[5] Bauer S, Burlafinger K, Gainaru C, Lunkenheimer P, Hiller W, Loidl A, Böhmer R 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 94505
[6] Wang L N, Zhao X Y, Huang Y N 2019 *Int. J. Mod. Phys. B* **33** 1950313
[7] Wang L N, Zhao X Y, Huang Y N 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 097701
[8] Zhao X Y, Wang L N, He Y F, Zhou H W, Huang Y N 2020 *Chem. Phys.* **528** 110473
[9] Lu G H, Wang L N, Zhao X Y, He Y F, Huang Y N 2021 *Int. J. Mod. Phys. B* **35** 2150014
[10] Wang L M, Tian Y J, Liu R P, Richert R 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 084503
[11] Li Y W, Sun Z Y, An L J 2016 *Univ. Chem.* **31** 1 (in Chinese) [李艳伟, 孙昭艳, 安立佳 2016 大学化学 **31** 1]
[12] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
[13] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, McMillan P F, Martin S W 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3113
[14] Wang W H 2013 *Prog. Phys.* **33** 177 (in Chinese) [汪卫华 2013 物理学进展 **33** 177]
[15] Gainaru C, Meier R, Schildmann S, Lederle C, Hiller W, Rössler E A, Böhmer R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 258303
[16] Gao Y Q, Tu W K, Chen Z M, Tian Y J, Liu R P, Wang L M 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 164504
[17] Zhao X Y, Wang L N, Yin H M, Zhou H W, Huang Y N 2019 *Chin. Phys. B* **28** 086601
[18] Xu D, Feng S D, Wang J Q, Wang L M, Richert R 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 5792
[19] Havriliak S, Negami S 1967 *Polymer* **8** 161
[20] Richert R 2010 *J. Chem. Phys.* **133** 74502
[21] Wang J, Zhao K S, Wu L X 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 54502
[22] Ishai P B, Talary M S, Caduff A, Levy E, Feldman Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 102001
[23] Brand R, Lunkenheimer P, Loidl A 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 10386
[24] Chua Y Z, Young-Gonzales A R, Richert R, Ediger M D, Schick C 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 014502
[25] Scherer G W 1992 *J. Am. Ceram. Soc.* **75** 1060
[26] Vogel H 1921 *Phys. Zeit.* **22** 645
[27] Fulcher G S 1925 *J. Am. Ceram. Soc.* **8** 339
[28] Tammann G, Hesse W 1926 *Z. Anorg. Allg. Chem.* **156** 245
[29] Böhmer R, Ngai K L, Angell C A, Plazek D J 1993 *J. Chem. Phys.* **99** 4201
[30] Huang Y N, Wang C J, Riande E 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 144502
[31] Zhao X Y, Wang L N, Fan X H, Zhang L L, Wei L, Zhang J-L, Huang Y N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 036403 (in Chinese) [赵兴宇, 王丽娜, 樊小辉, 张丽丽, 卫来, 张晋鲁, 黄以能 2011 物理学报 **60** 036403]
[32] Angell C A 1995 *Science* **267** 1924
[33] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
[34] Tschamler H, Richter E, Wettig F 1949 *Monatsh. Chem.* **80** 749
[35] Wang L M, Richert R 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3201

Measurement and analysis of Debye relaxation dynamics of *n*-propanol, *n*-butanol and *n*-octanol*

Wang Li-Na Zhao Xing-Yu † Shang Jie-Ying Zhou Heng-Wei

(*Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matters, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining* 835000, *China*)

(Received 23 September 2022; revised manuscript received 28 October 2022)

Abstract

Monohydroxy alcohol has a Debye relaxation process that other liquids usually do not have, and with the further research, some new phenomena and new problems related to the process have been gradually discovered, deepening the understanding of material structure and dynamics. In order to further investigate the dynamics of Debye relaxation processes and the influence of molecular constitutions on them, the Debye processes of three primary alcohols without branched chains or side groups are studied by dielectric spectroscopy method, and some important information about the processes is revealed. A number of dynamic parameters of Debye relaxation in *n*-propanol, *n*-butanol and *n*-octanol almost all increase linearly with the rising of the number of carbon atoms in the molecules, which include the characteristic temperature, the reciprocal of Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) temperature, the strength parameter of Debye process, the activation energy and the logarithm of the intrinsic vibration frequency of relaxation units under high temperature limit. However, the values of VFT temperatures change little and have consistency, illustrating that the relaxation units of Debye processes in these three monohydroxy alcohols should be the same, further verifying the view that the Debye relaxation originates from the hydroxyl groups in hydrogen bonded molecular chains. Comparing Boiling temperatures and melting temperatures of those samples with the evolution of the above activation energy, it is shown that there is a positive correlation between the interaction among hydrogen bonds and the whole one among molecules. In addition, combining the information about the strength parameter with that from the relevant theories, a possible perspective is gained for further investigation of liquid fragility. The comparison of those three samples with ethanol displays that the degree of separation of Debye relaxation and α relaxation is influenced by the molecular chain length, which can provide a breakthrough point to explore Debye relaxation. These results in this work will promote the further understanding and research of Debye relaxation in monohydroxy alcohols, and also provide experimental information for relevant theories.

Keywords: Debye relaxation, monohydroxy alcohol, dielectric spectroscopy, glass transition

PACS: 77.22.Gm, 82.30.Rs, 61.25.Em, 64.70.pm **DOI:** 10.7498/aps.72.20221856

* Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant No. 2021D01C464) and the Doctoral Research Startup Foundation of Yili Normal University, China (Grant No. 2022YSBS002).

† Corresponding author. E-mail: xyzphys@163.com

物理学报 Acta Physica Sinica

Chinese Physical Society

Institute of Physics, CAS

正丙醇、正丁醇和正辛醇中Debye弛豫动力学的测量与分析

王丽娜　赵兴宇　尚洁莹　周恒为

Measurement and analysis of Debye relaxation dynamics of *n*-propanol, *n*-butanol and *n*-octanol

Wang Li-Na　Zhao Xing-Yu　Shang Jie-Ying　Zhou Heng-Wei

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 72, 037701 (2023)　DOI: 10.7498/aps.72.20221856

在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.72.20221856

当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非晶聚苯乙烯和$Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$玻璃化转变中比热变化的机理和定量研究

Mechanism and quantitative study of specific heat change during glass transition of amorphous polystyrene and $Pd_{40}Ni_{10}Cu_{30}P_{20}$

物理学报. 2020, 69(12): 126401　https://doi.org/10.7498/aps.69.20200331

聚苯硫醚熔体的压致凝固行为

Pressure-induced rapid solidification of polyphenylene sulfide melt

物理学报. 2020, 69(9): 096101　https://doi.org/10.7498/aps.69.20191820

椭球与圆球混合胶体体系的玻璃化转变

Glass transition in binary mixture of colloidal ellipsoids and spheres

物理学报. 2018, 67(10): 106401　https://doi.org/10.7498/aps.67.20180264

非晶态物质原子局域连接度与弛豫动力学

Linking local connectivity to atomic-scale relaxation dynamics in metallic glass-forming systems

物理学报. 2020, 69(6): 066101　https://doi.org/10.7498/aps.69.20191870

聚甲基丙烯酸甲酯与碳纳米管纳米复合材料玻璃化转变及其非线性力学行为的分子动力学模拟

Mmolecular dynamics study of glass transition and nonlinear mechanical behavior of poly(methyl methacrylate)/carbon nanotubes nanocomposites

物理学报. 2021, 70(21): 218101　https://doi.org/10.7498/aps.70.20210752

Pd基非晶合金动态弛豫机制和应力松弛行为

Dynamic relaxation characteristics and stress relaxation behavior of Pd-based metallic glass

物理学报. 2022, 71(8): 086101　https://doi.org/10.7498/aps.71.20212025