

# 系列小分子液体中 $\alpha$ 弛豫与探针离子电导行为的对比\*

赵兴宇 王丽娜<sup>†</sup> 韩宏博 尚洁莹

(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)

(2024 年 4 月 7 日收到; 2024 年 5 月 17 日收到修改稿)

液体中平动和转动的耦合性是凝聚态物理长期关注的问题之一, 本文采用介电谱方法同时获得了系列小分子液体中  $\alpha$  弛豫的弛豫时间和探针离子的电导率. 样品包括具有不同分子形状和官能团的碳原子数跨度在 3—14 范围内的 15 种一元和二元小分子液体. 分析结果表明平动和转动的耦合性与液体分子的官能团并没有直接的对应关系, 对分子形状、大小和离子大小也不是十分敏感, 但是液体的微观结构是影响平动和转动耦合性的重要因素. 也就是, 无论在一元还是二元体系中, 液体的微观结构没有改变时电导率的倒数和弛豫时间与温度的依赖关系具有一致性, 这也为弛豫时间的测量提供了一种方法. 研究结果还表明, 液体中自身携带的杂质离子与定量掺入离子的电导率的温度依赖关系相同, 为电解质溶解度低的有机小分子液体中离子电导率行为的研究提供了思路. 本文中单羟基醇的实验结果也与单羟基醇中  $\alpha$  弛豫而非 Debye 弛豫对应于体系结构弛豫的观点相一致.

**关键词:** 平动和转动耦合, 弛豫时间, 离子电导率, 小分子液体

**PACS:** 77.22.Gm, 66.10.-x, 61.25.Em, 72.80.-r

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240478

## 1 引言

小分子液体是一类常见的液体, 被作为溶剂、润滑剂和催化剂等, 在工农业生产、医疗卫生、机体平衡和物质输运等方面发挥着重要作用, 而且人们对其研究也在不断深入<sup>[1-7]</sup>. 小分子液体的弛豫动力学是玻璃化转变和低温保护剂研究中的关键内容之一<sup>[1-9]</sup>, 而介电谱方法是获得液体弛豫动力学信息的一种重要方法<sup>[10,11]</sup>. 不仅小分子液体中弛豫动力学受到了广泛关注, 金属玻璃和高熵合金中的弛豫动力学也是材料设计与性质研究时需要考虑的重要因素<sup>[12-15]</sup>. 在生产加工与处理等过程中, 小分子液体难免会混杂一些离子, 因此, 介电谱

结果不仅能够呈现出液体分子的弛豫, 而且也能够体现离子的电导, 二者分别对应分子的转动和离子的平动; 也就是通过介电谱一套设备在同一实验过程中就能够获得这两种信息<sup>[11,16]</sup>, 因此具有很强的可对比性. 平动和转动是液体中的两种基本运动, 对其耦合性的研究具有重要意义.

理论上离子电导率  $\sigma$  与其扩散系数  $D_t$  之间满足 Nernst-Einstein 方程<sup>[17-19]</sup>:

$$D_t = \frac{\sigma k_B T}{n q^2}, \quad (1)$$

其中,  $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  为热力学温度,  $n$  为单位体积内的离子数,  $q$  是离子所带的电荷量.  $D_t$  与液体黏度  $\eta$  之间满足 Stokes-Einstein 方程<sup>[18]</sup>:

$$\eta = \frac{k_B T}{6\pi r D_t}, \quad (2)$$

\* 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2021D01C464, 2021D01C465) 和伊犁师范大学提升学科综合实力专项 (批准号: 22XKZY27) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wln\_shuijin@163.com

式中  $r$  为离子的有效半径. 液体的结构弛豫时间  $\tau$  与  $\eta$  之间满足<sup>[9,20]</sup>

$$\tau = \frac{\eta}{G_\infty}, \quad (3)$$

式中  $G_\infty$  为高频剪切模量. 因此, 可以得到<sup>[16]</sup>

$$\tau = \frac{c}{\sigma}, \quad (4)$$

其中  $c = nq^2 / (6\pi r G_\infty)$ .

液体的结构弛豫在介电谱中被称为  $\alpha$  弛豫<sup>[21]</sup>, 所以如果上述方程都成立, 由方程 (4) 计算得到的  $\tau$  与液体中  $\alpha$  弛豫的弛豫时间  $\tau_r$  应该是相等的. 即理论上  $\tau_r$  与  $\sigma$  之间满足

$$\tau_r = \frac{c}{\sigma}. \quad (5)$$

由于方程 (5) 中  $\tau_r$  反映的是分子在外电场下的转动, 而  $\sigma$  则反映离子的平动, 因此方程 (5) 是否成立, 也就代表着平动和转动的耦合与否. 需要指出的是, 方程 (2) 是在研究液体中悬浮颗粒的布朗运动时提出的, 并假设了悬浮颗粒为球形, 其尺寸也大于分子的尺寸<sup>[18,22]</sup>. 如果方程 (2) 不成立, 方程 (5) 就不成立, 也就意味着平动与转动脱耦. 实验中分子的尺寸有大有小, 形状也多种多样, 而且离子的尺寸一般也小于分子, 并不满足上述要求. 即使在满足方程 (2) 所假设条件的情况下, 人们却观察到了平动和转动耦合性很好的情况<sup>[23-26]</sup>, 当然也存在脱耦的情况<sup>[22,27-30]</sup>. 方程 (5) 在什么情况下成立, 导致平动和转动脱耦的关键因素是什么, 仍然是一个需要研究的问题.

由于小分子液体是玻璃化转变和低温保护剂的重要研究对象, 而且在常温下以液态形式存在, 便于配制和开展液体中介电弛豫时间和电导率的研究. 因此, 本文将选择一些典型的小分子液体, 以定量掺入离子或液体中的杂质离子为探针离子, 采用介电谱方法测得液体中  $\alpha$  弛豫的弛豫时间和探针离子的电导率, 分析二者之间的关系, 探讨影响平动和转动耦合性的关键因素. 本文的研究将促进对小分子液体中平动和转动耦合性的认知, 也为液体中离子电导率变化规律的研究和弛豫时间的测量提供参考和思路.

## 2 实验

实验测量对象既包括一元小分子液体的原始样品 (也就是购置后未经进一步处理的样品) 和由一元小分子液体混合配制而成的二元小分子液体,

也包括将电解质定量掺入它们之后而形成的样品. 除了一般的小分子液体外, 在氢键作用下会形成氢键分子链的单羟基醇也被作为研究对象. 单羟基醇中氢键分子链会随着温度发生瓦解变短, 引起液体微观结构的变化, 因此选用单羟基醇作为研究对象, 将可以更全面地考察小分子液体中平动和转动耦合性. 所使用的液体和电解质在未经配制前均为原始样品, 具体包括 1,3-丙二醇、三丙二醇、一缩二丙二醇、丙三醇、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丙酯、2-乙基-1-丁醇、1,2-丙二醇和 1,3-丁二醇等小分子液体以及用作探针离子的电解质物质氯化钠和氯化镁, 均为阿拉丁公司生产, 含量分别为 99.5%, 97%, 99%, 99.5%, 99.5%, 99.7%, 98%,  $\geq 99.5\%$ , 99%, 99.8% 和 98%. 配制而形成的样品包括: 0.5‰氯化钠的 1,3-丙二醇、0.1‰氯化镁的三丙二醇、0.1‰氯化钠的一缩二丙二醇、70%1,2-丙二醇和 30%1,3-丙二醇混合液体以及再掺入 0.3‰氯化钠的混合液体、70%1,3-丁二醇和 30% 丙三醇混合液体以及再掺入 0.3‰氯化镁的混合液体. 这里掺入电解质仅仅是将其溶于液体后作为探针离子, 所以掺入的浓度都非常低, 以致不对液体的弛豫过程产生明显的影响.

实验直接得到的数据为样品的复介电常数虚部, 然后再分析得到其弛豫时间和电导率. 复介电常数虚部主要是通过 Beta-NB 型宽频阻抗分析仪采用平行板电容法<sup>[31]</sup>测得的, 频率  $f$  的范围为 1—10<sup>6</sup> Hz. 室温下液体中  $\alpha$  弛豫的弛豫时间是依据 4991B 型射频阻抗分析仪在 10 MHz—3 GHz 范围内测得的复介电常数虚部分析得到的.

## 3 实验结果

### 3.1 一元小分子液体的弛豫时间和电导率

图 1 为掺入 0.5‰氯化钠的 1,3-丙二醇的相对复介电常数虚部  $\epsilon''$  随温度  $T$  的变化情况. 该结果在低温区域的弛豫峰对应于液体的  $\alpha$  弛豫 ( $P_\alpha$ ), 而高温区  $\epsilon''$  的持续增加则对应于液体中的离子电导 ( $I_d$ ).  $C_0$  是未放入液体时电极板构成的电容器的电容值<sup>[31]</sup>. 在  $\epsilon''$  的曲线上弛豫峰的峰顶处,  $\alpha$  弛豫的弛豫时间  $\tau_r$  与交变外电场的角频率  $\omega$  ( $\omega = 2\pi f$ ) 之间满足:

$$\tau_r = \frac{1}{\omega}. \quad (6)$$

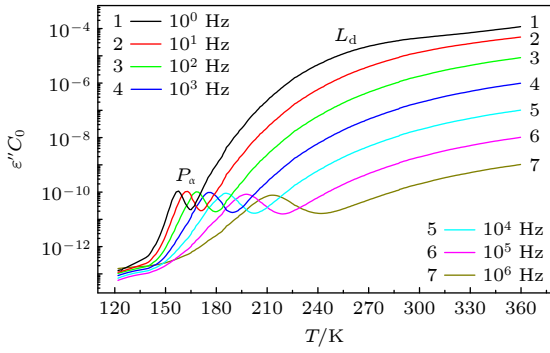


图 1 掺入 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇的  $\varepsilon''$   
Fig. 1.  $\varepsilon''$  of 1,3-propanediol doped with 0.5% NaCl.

而在离子电导起主导作用的温度和频率区域中, 如果离子在极板附近不出现明显聚集<sup>[32]</sup>时,  $\varepsilon''$  与液体中离子的电导率之间满足<sup>[16,31]</sup>

$$\sigma = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' \quad (7)$$

其中  $\varepsilon_0$  为真空介电常数. 方程 (7) 表明由不同频率下的  $\varepsilon''$  计算所得的  $\omega \varepsilon''$  应该彼此能够重合, 图 2 所呈现出的该液体的  $\omega \varepsilon''$  的结果也验证了该结论. 因此, 可以依据相应温度和频率下彼此能够重合的  $\omega \varepsilon''$  计算出液体的  $\sigma$ , 按照该方法得到的上述液体的  $\sigma$  如图 2 中的插图所示.

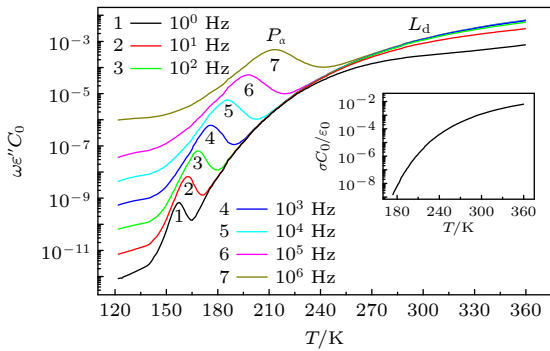


图 2 掺入 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇的  $\omega \varepsilon''$  和  $\sigma$   
Fig. 2.  $\omega \varepsilon''$  and  $\sigma$  of 1,3-propanediol doped with 0.5% NaCl.

图 3 是 1,3-丙二醇原始样品的  $\omega \varepsilon''$  和  $\sigma$ , 可以看出其结果与掺入了 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇的结果类似, 也存在离子电导过程, 这说明在 1,3-丙二醇原始样品中也存在一些杂质离子. 二者之间明显的不同之处是 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇的  $\omega \varepsilon''$  的数值更大, 这是因为掺入离子之后, 液体中的离子浓度更高, 也说明了该过程确实是离子电导. 另外, 还可以看出, 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇的  $\omega \varepsilon''$  在高温区域内的低频曲线相对于高频偏离得更多,

这是由较高浓度下离子在电极附近更容易形成更大程度的聚集造成的<sup>[32]</sup>.

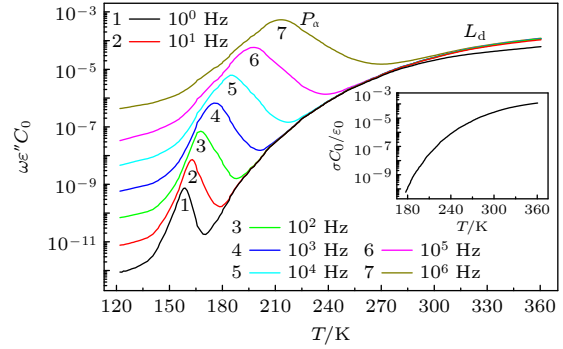


图 3 1,3-丙二醇原始样品的  $\omega \varepsilon''$  和  $\sigma$   
Fig. 3.  $\omega \varepsilon''$  and  $\sigma$  of crude 1,3-propanediol.

图 4 是依据方程 (6) 和 (7) 计算得到的掺入 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇以及 1,3-丙二醇原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$  的对比情况. 可以看出, 在较大的范围内  $\tau_r$  与  $c/\sigma$  具有相同的变化趋势, 吻合得非常好; 而且掺入微量离子的 1,3-丙二醇的  $\tau_r$  不会发生明显变化, 也就是无论是将杂质离子作为探针离子还是将定量掺入离子作为探针离子, 获得的  $\tau_r$  与  $c/\sigma$  具有一致性.

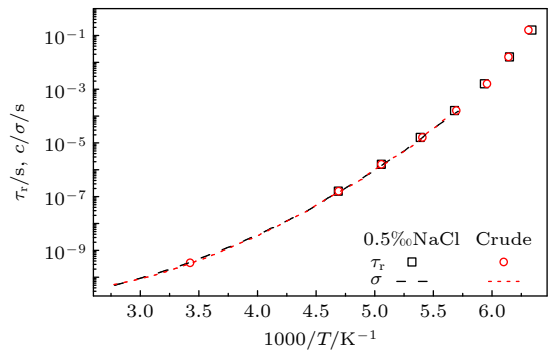


图 4 掺入 0.5%氯化钠的 1,3-丙二醇及其原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$   
Fig. 4.  $\tau_r$  and  $\sigma$  of 1,3-propanediol doped with 0.5% NaCl and its crude sample.

图 5 是分析得到的掺入 0.1%氯化镁的三丙二醇和掺入 0.1%氯化钠的一缩二丙二醇及其原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$ . 图 6 是分析得到的丙三醇的  $\tau_r$  和  $\sigma$ , 图中还给出了文献中的丙三醇的  $\tau_r$  的数据<sup>[33]</sup> 和掺入 1%氯化钠的丙三醇的结果<sup>[16]</sup>. 可以看出本文测得的丙三醇的  $\tau_r$  与文献中数据符合得非常好, 也说明了本文的测量结果具有可靠性. 图 7 给出的是邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二丙酯原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$ . 从图 4—图 7 可以看出无论是杂质离

子还是微量掺入离子的  $c/\sigma$  都与体系的  $\tau_r$  吻合得很好。

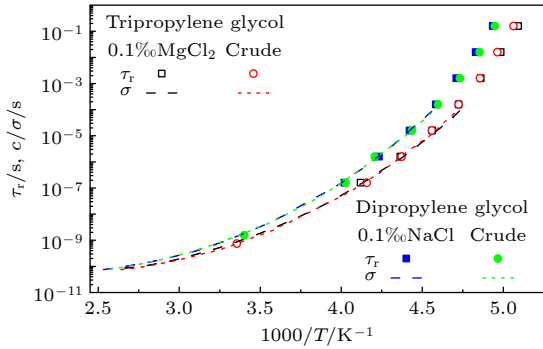


图 5 掺入 0.1% 氯化镁的三丙二醇和掺入 0.1% 氯化钠的一缩二丙二醇及其原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$   
 Fig. 5.  $\tau_r$  and  $\sigma$  of tripropylene glycol doped with 0.1%  $\text{MgCl}_2$  and dipropylene glycol with 0.1%  $\text{NaCl}$  as well as their crude samples.

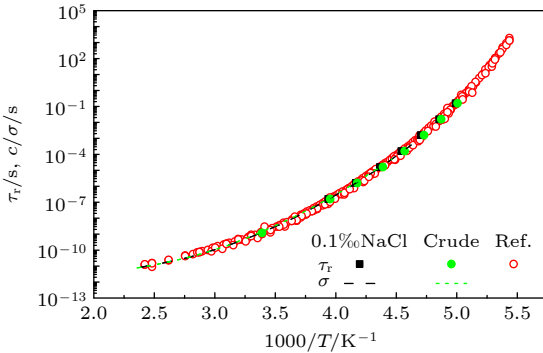


图 6 掺入 1% 氯化钠的丙三醇<sup>[16]</sup>及其原始样品<sup>[33]</sup>的  $\tau_r$  和  $\sigma$   
 Fig. 6.  $\tau_r$  and  $\sigma$  of glycerol doped with 1%  $\text{NaCl}$ <sup>[16]</sup> and its crude sample<sup>[33]</sup>.

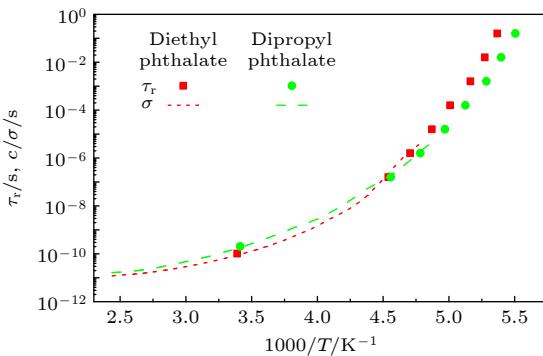


图 7 邻苯二甲酸二乙酯和邻苯二甲酸二丙酯原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$   
 Fig. 7.  $\tau_r$  and  $\sigma$  of crude diethyl phthalate and dipropyl phthalate.

另外, 图 4—图 6 的结果不仅说明在上述这些液体中  $c/\sigma$  的温度依赖关系与  $\tau_r$  具有一致性, 而且

说明通过体系自身携带的杂质离子来获得的液体电导率的温度依赖关系与微量掺入离子的结果是一致的。

### 3.2 二元小分子液体的弛豫时间和电导率

图 4—图 7 的结果说明在上述一元小分子液体中的  $c/\sigma$  和  $\tau_r$  随温度的依赖关系具有一致性, 为了分析二元液体中的情况, 对掺入 0.3% 氯化钠的 70% 1,2-丙二醇和 30% 1,3-丙二醇混合液体与掺入 0.3% 氯化镁的 70% 1,3-丁二醇和 30% 丙三醇混合液体及其原始样品进行测量, 分析得到了其  $\tau_r$  和  $\sigma$ , 如图 8 所示. 可以看出在这两种二元混合液体中, 无论是杂质离子还是微量掺入离子的  $c/\sigma$  也都与体系的  $\tau_r$  吻合得很好。

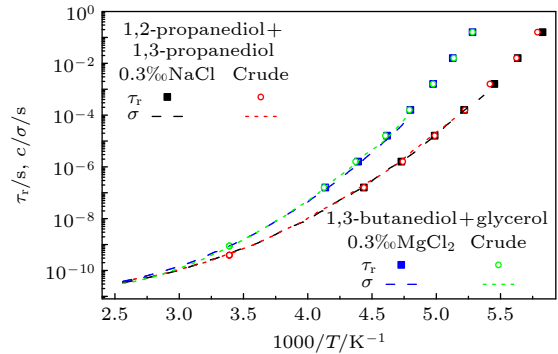


图 8 掺入 0.3% 氯化钠的 70% 1,2-丙二醇和 30% 1,3-丙二醇混合液体与掺入 0.3% 氯化镁的 70% 1,3-丁二醇和 30% 丙三醇混合液体及其原始样品的  $\tau_r$  和  $\sigma$   
 Fig. 8.  $\tau_r$  and  $\sigma$  of mixed liquid of 70% 1,2-propanediol and 30% 1,3-propanediol doped with 0.3%  $\text{NaCl}$  and mixed liquid of 70% 1,3-butanediol and 30% glycerol doped with 0.3%  $\text{MgCl}_2$  as well as their crude samples.

### 3.3 单羟基醇液体 2-乙基-1-丁醇的弛豫时间和电导率

与其他一般液体相比, 单羟基醇是一类特殊的液体, 其弛豫除包含  $\alpha$  弛豫等过程外, 还额外地多出了一个比  $\alpha$  弛豫更慢的 Debye 弛豫<sup>[34-36]</sup>. 但单羟基醇中 Debye 弛豫的弛豫时间并不与体系的结构弛豫时间相对应, 而  $\alpha$  弛豫的弛豫时间才与体系的结构弛豫时间相对应<sup>[34]</sup>. 图 9 呈现的是两次测量中得到的 2-乙基-1-丁醇的  $\epsilon''$ , 它们都呈现出了 Debye 弛豫 ( $P_D$ ) 和  $\alpha$  弛豫 ( $P_\alpha$ ) 两个过程, 图中的  $L_d$  过程对应于液体中杂质离子的电导. 研究还表明单羟基醇中会因氢键作用而形成氢键分子链, 并且氢键分子链会随着温度的升高而出现断裂变

短, 表现为 Debye 弛豫的介电强度在 250 K 附近出现异常变化 [37,38].

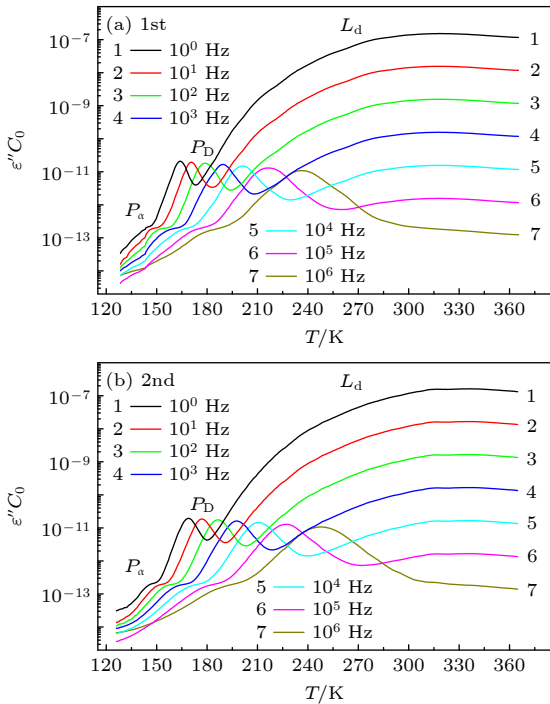


图 9 2-乙基-1-丁醇的  $\epsilon''$   
Fig. 9.  $\epsilon''$  of 2-ethyl-1-butanol.

根据图 9 中的数据计算得到的 2-乙基-1-丁醇的  $\sigma$  以及 Debye 弛豫的弛豫时间  $\tau_D$  如图 10 所示. 由于本文测量的是 2-乙基-1-丁醇随温度变化的介电谱, 而且  $\alpha$  弛豫被 Debye 弛豫部分掩盖, 不便于分析出  $\alpha$  弛豫的弛豫时间, 所以图 10 中引用了文献 [38] 中  $\alpha$  弛豫的弛豫时间用于对比. 从图 10 还可以看出, 2-乙基-1-丁醇的  $c/\sigma$  变化趋势无论是与  $\alpha$  弛豫的  $\tau_\alpha$  还是 Debye 弛豫的  $\tau_D$  在整体上都不一致, 只是与 Debye 弛豫的  $\tau_D$  相比,  $c/\sigma$  在低温区与  $\alpha$  弛豫的  $\tau_\alpha$  的变化趋势符合得更好. 与其他液体相比, 明显的不同是  $c/\sigma$  随着温度的升高出现了先降低后增大的异常变化, 在插图对应于  $\sigma$  在 320 K 附近出现了一个电导率峰; 而且在两次测量中电导率的值吻合得非常好, 说明实验结果具有可重复性, 目前在仲戊醇、2-甲基-1-丙醇和 2-甲基-1-戊醇之中也观察到了  $\sigma$  的这种异常变化现象. 单羟基醇中电导率的异常变化可以通过氢键分子链瓦解变短导致的离子运动通道变小和热激活的共同作用来解释, 具体见文献 [31, 39], 其机制还有待于进一步研究.

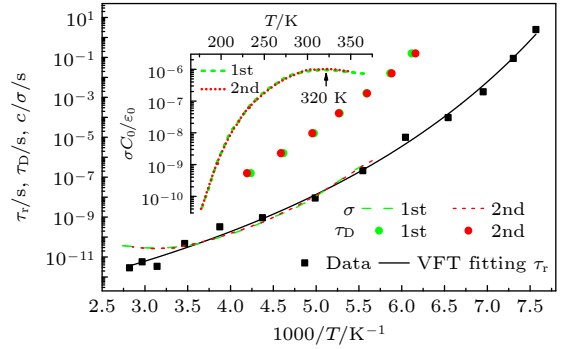


图 10 2-乙基-1-丁醇的  $\tau_r$  [38],  $\tau_D$  和  $\sigma$   
Fig. 10.  $\tau_r$  [38],  $\tau_D$  and  $\sigma$  of 2-ethyl-1-butanol.

## 4 讨论

就上述研究的样品来看, 醇类中含有羟基, 而酯类样品中含有羧基, 它们所包含的官能团不同, 但是测量的酯类和非单羟基醇一元样品和二元混合液体中的电导率倒数与弛豫时间的变化趋势都吻合得比较好, 而在单羟基醇中则出现了不一致的情况, 这说明官能团并不能直接决定平动和转动的耦合性. 从分子形状来看, 既有短链的, 也有长链, 如 1, 3-丙二醇的分子只含有 3 个碳原子, 而邻苯二甲酸二丙酯中碳原子数多达 14 个, 既有线型链, 也有带支链的, 还有包含苯环的, 而且掺入的离子其半径与分子相比, 也不满足大于分子半径的要求. 但是很多样品中电导率的倒数与弛豫时间的变化趋势依然吻合得比较好, 这说明平动和转动的耦合性对分子形状、大小以及离子大小并不十分敏感.

就上述研究的液体来说, 在所测量的范围内 2-乙基-1-丁醇是个例外, 其  $c/\sigma$  与  $\tau_r$  整体上不具有 consistency. 从液体微观结构上来看, 2-乙基-1-丁醇这类单羟基醇液体与其他液体的不同之处就是其内部会因氢键作用而形成氢键分子链, 在实验上表现为一个额外的 Debye 弛豫的存在. 研究表明在 2-乙基-1-己醇、3-甲基-2-丁醇、2-乙基-1-丁醇、5-甲基-2-己醇、4-甲基-3-庚醇和 3,7-二甲基-1-辛醇中, Debye 弛豫的介电强度、近红外吸收率和核磁共振的化学位移在 250 K 附近都存在着异常变化, 这一异常变化被归因于氢键分子链随温度升高而逐渐变短和瓦解 [37,38,40], 而且该观点也可以解释仲戊醇、2-甲基-1-丙醇和 2-甲基-1-戊醇之中探针离子电导率的异常变化 [31]. 当然, 上述的 2-乙基-1-丁醇的结果也进一步确认了单羟基醇中电导率会存在异常变化. 这些都表明随着温度的改变, 单羟基

醇的微观结构发生了变化. 另外, 在玻璃化转变的研究中, 一般认为在高温下平动和转动耦合得比较好, 而低温下往往会出现脱耦<sup>[41,42]</sup>. 从微观结构上来看, 高温下液体内部较为均匀, 而在低温过冷状态下液体内部逐渐出现类固和类液区域<sup>[42,43]</sup>, 也就是液体的微观结构出现了变化. 2-乙基-1-丁醇中 $\tau_r$ 与 $\sigma$ 的脱耦和玻璃化转变研究中低温区内出现的平动和转动的脱耦<sup>[41-43]</sup>共同揭示出液体内部微观结构的变化与否是影响平动和转动耦合性的重要因素. 当然由于本文研究的样品数量和种类有限, 其普遍性还有待于在更多的体系中进行检验.

图4—图6以及图8的结果表明无论是在一元液体中还是在二元混合液体中, 其自身携带的杂质离子的电导率与定量掺入离子的电导率都具有相同的温度依赖性, 其倒数与体系 $\tau_r$ 的变化趋势也一致. 因此, 在研究液体中离子电导率的温度依赖关系时, 可以通过自身携带的杂质离子作为探针离子进行测量即可, 而不必再定量掺入离子, 这为一些很难溶入电解质的有机小分子液体中离子电导率的研究提供了思路和方法. 另外, 图10中 $c/\sigma$ 在低温区与 $\alpha$ 弛豫的 $\tau_r$ 的变化趋势比与Debye弛豫的 $\tau_D$ 符合得更好, 也支持了 $\alpha$ 弛豫的弛豫时间对应于体系结构弛豫时间的观点.

## 5 结 论

通过对系列小分子液体中 $\alpha$ 弛豫的弛豫时间和探针离子的电导率进行对比研究, 揭示了影响液体中平动和转动耦合性的因素. 系列一元和二元小分子液体的结果表明, 平动和转动的耦合性与液体分子的官能团并没有直接的对应关系, 其对分子的形状、大小以及离子的大小并不十分敏感. 但是液体的微观结构是影响平动和转动耦合性的重要因素, 当液体微观结构发生变化时, 二者就会出现脱耦. 结果还表明, 液体自身携带的杂质离子可以被作为探针离子用于研究液体中离子电导率的温度依赖关系, 这为一些很难溶入电解质的有机小分子液体中离子电导率的研究提供了思路和方法, 另外, 由于在液体微观结构不发生变化时, 其电导率倒数与弛豫时间随温度的变化规律具有一致性, 可以为弛豫时间的测量提供一种思路. 本文对单羟基醇的研究结果也支持了单羟基醇中 $\alpha$ 弛豫而非Debye弛豫对应于体系结构弛豫的观点.

## 参考文献

- [1] Shirai K, Watanabe K, Momida H 2022 *J. Phys. : Condens. Matter* **34** 375902
- [2] Ouyang L F, Shen J, Huang Y, Sun Y H, Bai H Y, Wang W H 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 85105
- [3] Böhmer R, Gainaru C, Richert R 2014 *Phys. Rep.* **545** 125
- [4] Shen J, Zhang H P, Chen Z Q, Ouyang L F, Wang F R, Lu Z, Li M Z, Sun Y H, Bai H Y, Wang W H 2023 *Acta Mater.* **244** 118554
- [5] Singh A, Singh Y 2023 *Phys. Rev. E* **107** 14119
- [6] Volbers J C, Lauterböck L, Hofmann N, Glasmacher B 2016 *Curr. Dir. Biomed. Eng.* **2** 315
- [7] Zhu X C, Miller-Ezzy P, Gluis M, Zhao Y Y, Qin J G, Tang Y H, Liu Y B, Li X X 2023 *Aquaculture* **574** 739650
- [8] Novikov V N 2016 *Chem. Phys. Lett.* **659** 133
- [9] Dyre J C 2006 *Rev. Mod. Phys.* **78** 953
- [10] Kremer F 2002 *J. Non-Cryst. Solids* **305** 1
- [11] Iacob C, Sangoro J R, Serghei A, Naumov S, Korth Y, Kärger J, Friedrich C, Kremer F 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 234511
- [12] Wang J, Cai Z Q, Kang H, Huo B K, Zhang Y H, Gao Y Q, Li Z J, Feng S D, Wang L M 2024 *Mater. Design* **238** 112665
- [13] Duan Y J, Nabahat M, Tong Y, Ortiz-Membrado L, Jiménez-Piqué E, Zhao K, Wang Y J, Yang Y, Wada T, Kato H, Pelletier J M, Qiao J C, Pineda E 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 56101
- [14] Chen Y X, Feng S D, Lu X Q, Pan S P, Xia C Q, Wang L M 2023 *J. Chem. Phys.* **158** 134511
- [15] Duan Y J, Zhang L T, Qiao J C, Wang Y J, Yang Y, Wada T, Kato H, Pelletier J M, Pineda E, Crespo D 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 175501
- [16] Zhao X Y, Wang L N, Yin H M, Zhou H W, Huang Y N 2019 *Chin. Phys. B* **28** 86601
- [17] Nernst W 1888 *Z. Phys. Chem.* **2** 613
- [18] Einstein A 1905 *Ann. Phys. (Berlin)* **17** 549
- [19] Claisse F, Koenig H P 1956 *Acta Metallurgica* **4** 650
- [20] Masuhr A, Waniuk T A, Busch R, Johnson W L 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2290
- [21] Wang L M and Sun M D 2010 *J. Yanshan Univ.* **34** 471 [王利民, 孙明道 2010 *燕山大学学报* **34** 471]
- [22] Tarjus G, Kivelson D 1995 *J. Chem. Phys.* **103** 3071
- [23] Khrapak S A 2022 *J. Mol. Liq.* **354** 118840
- [24] Griffin P J, Sangoro J R, Wang Y, Holt A P, Novikov V N, Sokolov A P, Wojnarowska Z, Paluch M, Kremer F 2013 *Soft Matter* **9** 10373
- [25] Swiergiel J, Bouteiller L, Jadzyn J 2014 *Soft Matter* **10** 8457
- [26] Kawasaki T, Kim K 2019 *Sci. Rep.* **9** 8118
- [27] Power G, Vij J K, Johari G P 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 11201
- [28] Xiao H, Zhang L, Yi J, Li S, Zhao B G, Zhai Q J, Gao Y L 2022 *Intermetallics* **143** 107494
- [29] Charbonneau P, Jin Y, Parisi G, Zamponi F 2014 *Proc. National Academy Sci.* **111** 15025
- [30] Starzonek S, Rzoska S J, Drozd-Rzoska A, Pawlus S, Biała E, Martínez-García J C, Kistersky L 2015 *Soft Matter* **11** 5554
- [31] Zhao X Y, Wang L N, He Y F, Zhou H, Huang Y N 2020 *Chem. Phys.* **528** 110473
- [32] Ishai P B, Talary M S, Caduff A, Levy E, Feldman Y 2013 *Meas. Sci. Technol.* **24** 102001
- [33] Lunkenheimer P, Schneider U, Brand R, Loidl A 2000 *Contemp. Phys.* **41** 15
- [34] Huth H, Wang L M, Schick C, Richert R 2007 *J. Chem.*

- Phys.* **126** 104503
- [35] Jakobsen B, Maggi C, Christensen T, Dyre J C 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 184502
- [36] Gainaru C, Meier R, Schildmann S, Lederle C, Hiller W, Rössler E A, Böhmer R 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 258303
- [37] 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
- [38] Bauer S, Burlafinger K, Gainaru C, Lunkenheimer P, Hiller W, Loidl A, Böhmer R 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 94505
- [39] Lu G, Wang L N, Zhao X Y, He Y, Huang Y N 2021 *Int. J. Mod. Phys. B* **35** 2150014
- [40] Wang L N, Zhao X Y, Huang Y N 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 97701
- [41] Ediger M D, Angell C A, Nagel S R 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
- [42] Zhang H, Zhong C, Douglas J F, Wang X D, Cao Q P, Zhang D X, Jiang J Z 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 164506
- [43] Moynihah C T, Macedo P B, Montrose C J, Gupta P K 1976 *Ann. Ny. Acad. Sci.* **279** 15

## Comparative investigations on $\alpha$ relaxation and conductivity of probe ions in a series of small molecular liquids\*

Zhao Xing-Yu Wang Li-Na<sup>†</sup> Han Hong-Bo Shang Jie-Ying

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

( Received 7 April 2024; revised manuscript received 17 May 2024 )

### Abstract

The coupling between translational motion and rotational motion in liquids is one of the long-standing concerns in condensed matter physics. The relaxation times of  $\alpha$  relaxation and probe ion conductivities in a series of small molecular liquids, 15 types of single and binary small molecular liquids with different molecular shapes and functional groups when the number of carbon atoms is in a range from 3 to 14, are simultaneously obtained by dielectric spectroscopy method in this work. The results indicate that the coupling between translation and rotation is not directly related to the functional group of liquid molecules, nor very sensitive to the shape nor the size of molecules or ion size. However, the microstructure of liquid is a key factor affecting the coupling between translation and rotation. In other words, when the microstructure of the liquid is unchanged, the dependence of relaxation time on temperature is consistent with the dependence of conductivity reciprocal on temperature, whether in single small molecular liquids or in binary small molecular liquids, which provides a method for measuring relaxation time. The research results also show that the temperature dependence of the conductivity of the impurity ions carried by the liquid itself is consistent with the one of quantitatively doped ions, providing the ideas for investigating the ion conductivity behavior in organic small molecular liquids with low electrolyte solubilities. The experimental results of monohydroxy alcohol are consistent with the viewpoint that  $\alpha$  relaxation rather than Debye relaxation corresponds to the system structure relaxation.

**Keywords:** coupling between translation and rotation, relaxation time, probe ion conductivity, small molecular liquid

**PACS:** 77.22.Gm, 66.10.-x, 61.25.Em, 72.80.-r

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240478

\* Project supported by the Natural Science Foundation of Xinjiang Uygur Autonomous Region, China (Grant Nos. 2021D01C464, 2021D01C465) and the Special Project for Enhancing the Comprehensive Strength of Disciplines of Yili Normal University, China (Grant No. 22XKZY27).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [wln\\_shuijin@163.com](mailto:wln_shuijin@163.com)



## 系列小分子液体中 $\alpha$ 弛豫与探针离子电导行为的对比

赵兴宇 王丽娜 韩宏博 尚洁莹

## Comparative investigations on $\alpha$ relaxation and conductivity of probe ions in a series of small molecular liquids

Zhao Xing-Yu Wang Li-Na Han Hong-Bo Shang Jie-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 147701 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240478

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240478>

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

单原子Lennard–Jones体黏弹性弛豫时间

Viscoelastic relaxation time of the monoatomic Lennard–Jones system

物理学报. 2020, 69(12): 123101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200138>

聚合物分散液晶薄膜的极化特性及其对电光性能的影响

Polarization characteristics of polymer dispersed liquid crystal films and their effects on electro–optical properties

物理学报. 2023, 72(17): 177701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230664>

用双稳态势场模型研究观点转变的驱动–响应关系

Theoretical studies on the drive–response relationship for opinion particles in a bistable potential field

物理学报. 2020, 69(6): 060501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191516>

太赫兹时域光谱技术研究S掺杂GaSe晶体的电导率特性

Conductivity in sulfur doped gallium selenide crystals measured by terahertz time–domain spectroscopy

物理学报. 2023, 72(4): 047801 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221548>

正丙醇、正丁醇和正辛醇中Debye弛豫动力学的测量与分析

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

物理学报. 2023, 72(3): 037701 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221856>

转角双层石墨烯在应变下的光电导率

Optical conductivity of twisted bilayer graphene under heterostrain

物理学报. 2021, 70(18): 187301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210110>