

Отличие электромагнитных свойств льда D_2O и H_2O при измерениях в резонаторах

© Г.С. Бордонский, Т.Г. Филиппова

Читинский институт природных ресурсов Сибирского отделения Российской академии наук, 672090 Чита, Россия

(Поступила в Редакцию 23 ноября 2000 г.)

Измерены диэлектрические параметры льда H_2O и D_2O с использованием резонаторов вблизи частоты 6 GHz. В интервале температур от 0 до $-130^\circ C$ сравнивались зависимости отношения полуширин резонансных линий для легкого и тяжелого льдов. Установлено качественное различие температурной зависимости асимметрии резонансных кривых. Графики зависимости отношения верхней по частоте полуширины резонансной линии к нижней полуширине по уровню 0.5 для легкого льда имеют положительный наклон, а для тяжелого льда наблюдается отрицательный наклон. Предполагается, что эффект связан с различием квантовых статистик ядер атомов водорода и дейтерия.

Одним из методов определения электромагнитных параметров вещества в микроволновом диапазоне является измерение параметров СВЧ-резонаторов, заполняемых исследуемым образцом [1]. Например, если известны магнитные параметры вещества, то по смещению резонансной частоты и уширению резонансной кривой определяются значения реальной (ϵ') и мнимой (ϵ'') частей относительной диэлектрической проницаемости. Данным методом, в частности, находились диэлектрические проницаемости льда, полученного из тяжелой воды $D_2^{16}O$ [2,3].

При измерениях диэлектрических характеристик полностью заполненных льдом D_2O резонаторов нами было замечено, что форма резонансных кривых оказывалась асимметричной. Сам по себе этот факт не вызывает удивления, так как асимметрия может возникать вследствие особенностей конструкции резонаторов или вытекать из свойств колебательных систем. Однако характер асимметрии менялся в зависимости от температуры льда, что указывало на определяющее влияние свойств самой среды на параметры исследуемого резонатора.

В работе [4] было отмечено, что фрактальные свойства среды могут приводить к асимметрии резонансной кривой, существенно отличной от кривой для среды, состоящей из набора классических гармонических осцилляторов. Поэтому при более подробном изучении характеристик резонансных кривых резонансный метод в принципе позволяет получить информацию и о строении среды. Цель настоящей работы заключалась в изучении асимметрии резонансной кривой пропускания резонатора, полностью заполненного тяжелым льдом $D_2^{16}O$, и исследовании влияния на нее температуры. Параллельно выполнялись измерения для случая заполнения резонатора льдом H_2O по аналогичной методике. В качестве меры асимметрии резонансной кривой использовалось отношение полуширин линии пропускания на определенном уровне от максимального значения.

1. Методика измерений

Блок-схема установки для исследования вещества резонаторным методом приведена на рис. 1. Основой ее является стандартный измеритель частотных характеристик (например, P2-56). В разрыв волноводной линии передач измерителя устанавливается исследуемый резонатор. В теле резонатора расположены датчики температуры: термопарный для измерения в широком диапазоне температур и терморезисторный для точных измерений вблизи температуры фазового перехода. Температура резонатора изменялась как с помощью нагревателя, так и охлаждающими парами азота. В эксперименте был использован прямоугольный резонатор типа H_{101} , выполненный из дюралюминия. Связь резонатора с волновод-

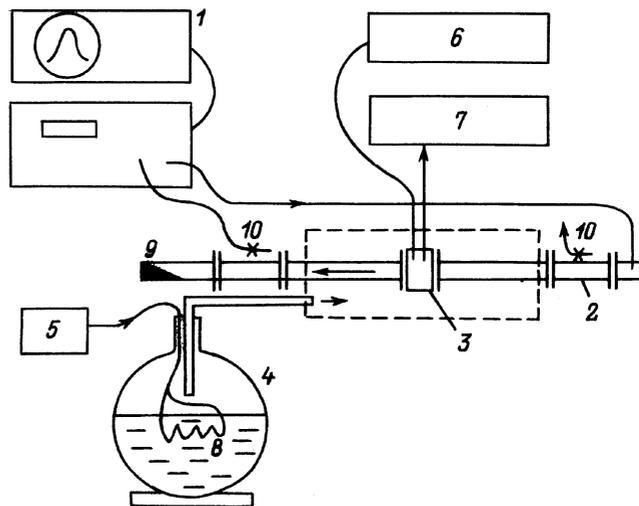


Рис. 1. Блок-схема измерительной установки. 1 — измеритель частотных характеристик P2-56, 2 — волноводный тракт, 3 — резонатор в термостате, 4 — сосуд Дьюара с жидким азотом, 5 — источник питания испарителя, 6, 7 — терморезисторный и термопарный измерители температуры корпуса резонатора, 8 — резистор испарителя азота, 9 — согласованная нагрузка, 10 — направленные ответвители с кристаллическими детекторами.

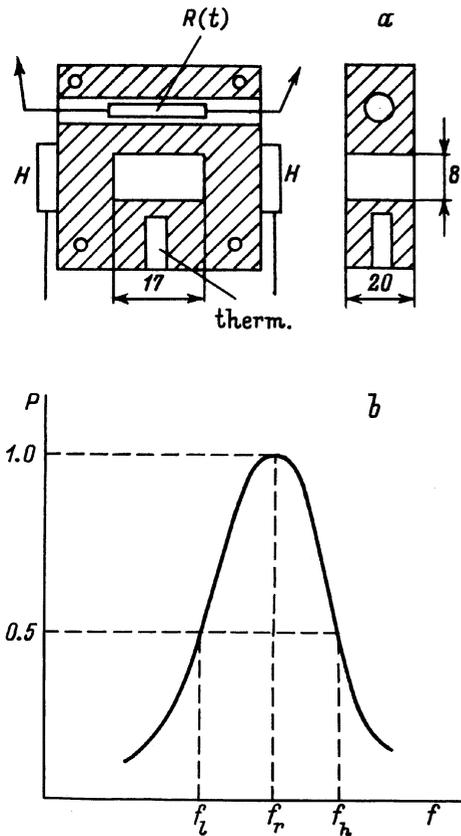


Рис. 2. *a* — конструкция прямоугольного резонатора типа H_{101} (диафрагмы на рисунке не показаны). $R(t)$ — терморезистор, H — нагревательные элементы, therm — термопара. *b* — измеряемые параметры резонатора: P — мощность сигнала, f_r — резонансная частота, f_h — значение частот выше резонансной по уровню 0.5, f_l — значение частот ниже резонансной по тем же уровням, $\Delta f_h = (f_h - f_r)$ — верхняя полуширина резонансной линии, $\Delta f_l = (f_r - f_l)$ — нижняя полуширина резонансной линии.

ным трактом осуществлялась через диафрагмы со щелями в плоскости магнитного поля. Диафрагмы изготовлены из медной фольги. Размеры резонатора приведены на рис. 2, *a*. Резонансная частота низшей моды незаполненного резонатора составляла 11.58 GHz. Заполненный льдом резонатор имел низшую резонансную частоту в пределах 6.1–6.4 GHz в зависимости от температуры и вида льда. Лед из D_2O имел ε' на 2–3% меньше, чем лед из H_2O [3].

Измерения выполнялись в интервале температур от 0 до -130°C . При охлаждении образца парами азота скорость подачи газа регулировалась нагревательным элементом. Цикл охлаждения–нагревание образца между крайними температурами длился несколько часов. Образцы льда получались путем замораживания воды непосредственно в резонаторе. Для этого прямоугольный резонатор с одной стороны закрывался пластиной, в образовавшийся объем заливалась вода, которая выдерживалась некоторое время при температуре около

-5 – -10°C . После замерзания воды лед, выступавший с открытой стороны резонатора, удалялся заподлицо к фланцу резонатора. Далее резонатор помещался в волноводный тракт установки.

Измерялось значение резонансной частоты f_r , полуширины резонансной кривой для высокочастотной ($f_h - f_r$) и низкочастотной ($f_r - f_l$) сторон линии на уровнях 0.5 и 0.25 от максимума, а также их отношение $r = (f_h - f_r)/(f_r - f_l)$. Погрешность измерения частоты составляла ± 1 MHz, измерения температуры $\pm 0.1^\circ\text{C}$ для терморезисторного измерителя и $\pm 2^\circ\text{C}$ для термопарного. Измеряемые параметры пояснены на рис. 2, *b*.

В экспериментах использовалась тяжелая вода $D_2^{16}O$ со степенью дейтерирования 99.8% и электропроводностью $1 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$ и дистиллированная вода из природных источников с электропроводностью $5 \cdot 10^{-4} (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$.

2. Результаты измерений

На рис. 3 приведены результаты измерений полуширин резонансных линий по уровню 0.5 в интервале температур от 0 (для D_2O) и от -5°C (для H_2O) до -130°C . Наблюдалась заметная асимметрия резонансных линий с выраженной температурной зависимостью отношения полуширин резонансных кривых. Особенность полученных данных — явное отличие характера асимметрии для двух видов льда. Оно заключается в том, что тангенс

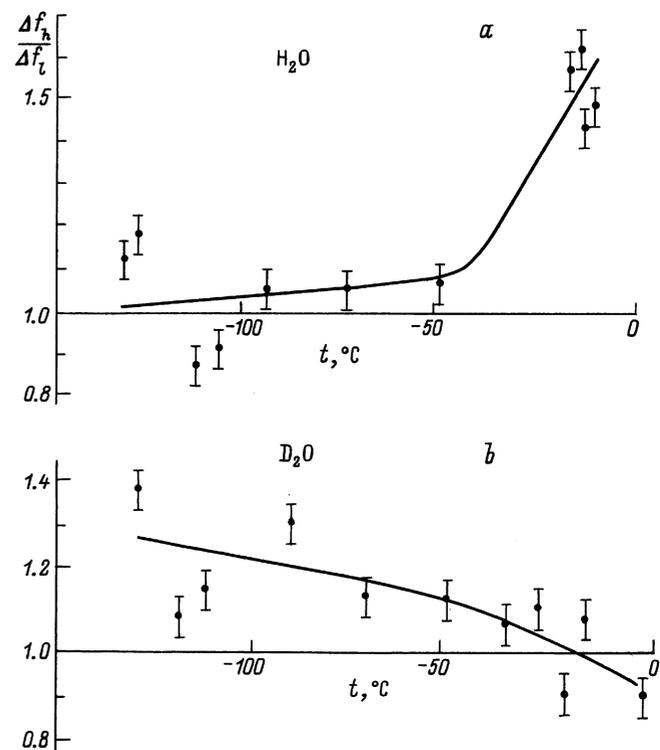


Рис. 3. Результат измерений отношения полуширин резонансной линии (верхний к нижней) по уровню 0.5 для: *a* — льда H_2O и *b* — для льда D_2O .

угла наклона температурной зависимости для льда H₂O положителен, а для льда D₂O отрицателен.

Всего было исследовано восемь различных образцов: четыре из легкого и четыре образца из тяжелого льда. Зависимости отношения полуширин для различных образцов от температуры несколько отличаются друг от друга, но установленная тенденция в поведении графиков зависимостей оказывается одинаковой для всех исследуемых образцов соответствующего вида льда. Например, на рис. 4 приведены результаты измерений для других образцов льда. Измерения отношения полуширин резонансных кривых по уровню 0.25 дали близкие зависимости к соответствующим измерениям по уровню 0.5. Резонансные линии оказываются симметричными приблизительно при температурах -30 — -50°C для двух видов льда.

Другая характерная особенность результатов — отличие отношения полуширин в интервале температур от 0 до -20°C. Для легкого льда это значение больше единицы и может достигать 1.5, в то время как для тяжелого льда оно меньше единицы. Данные результаты соответствуют "вытянутости" резонансной кривой для резонатора со льдом H₂O в высокочастотную область, а для льда D₂O — "вытянутости" в низкочастотную область спектра.

Интересны результаты измерений других параметров. Так, графики зависимостей резонансной частоты от температуры показывают уменьшение реальной части от-

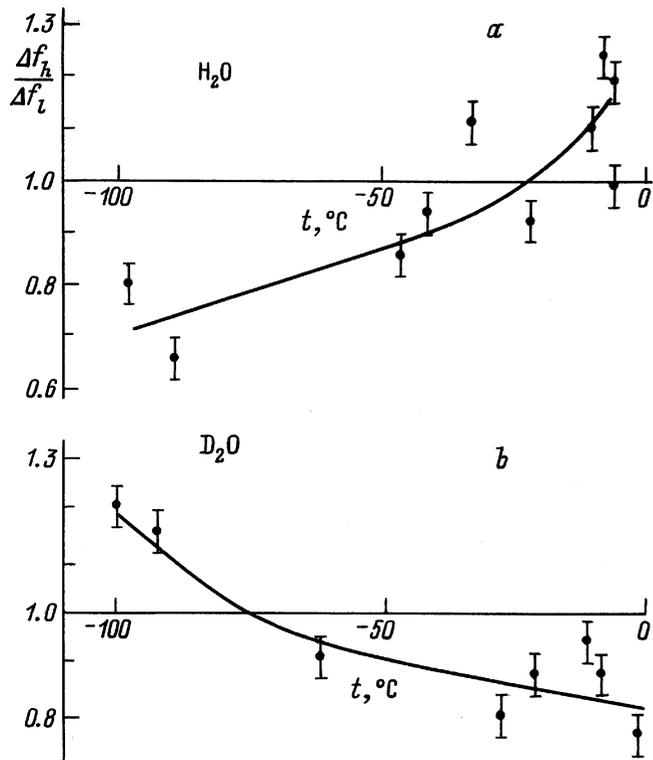


Рис. 4. Результаты измерений отношения полуширин резонансных линий по уровню 0.5 в интервале температур 0 — -100°C для: *a* — льда H₂O, *b* — льда D₂O.

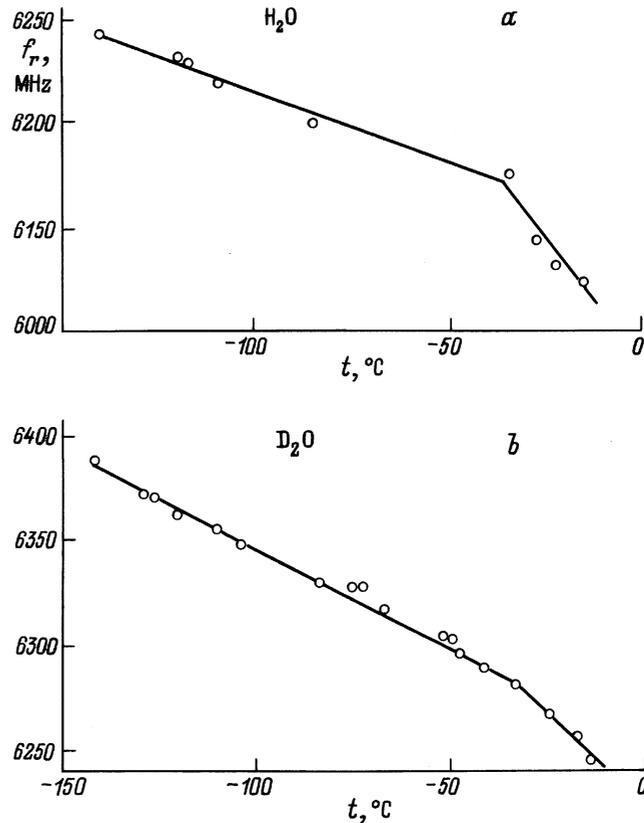


Рис. 5. Изменение резонансной частоты резонатора в зависимости от температуры для: *a* — легкого, *b* — тяжелого льда.

носительной диэлектрической проницаемости с понижением температуры, что следует из роста резонансной частоты при охлаждении (рис. 5). Данные для рис. 5 соответствуют образцам, параметры которых приведены на рис. 3. Имеется некоторая особенность на графиках в районе -30°C, напоминающая точку пересечения двух прямых, где значение производной заметно меняется. При этом скорость изменения резонансной частоты от температуры выше в интервале температуры 0 — -30°C. Этот эффект не связан с тепловым расширением резонатора, который по оценкам невелик, а определяется свойствами льда.

В процессе измерений наблюдалась и другая особенность, заключающаяся в плавных пульсациях параметров резонансной кривой при изменении температуры льда. Эффект наблюдался даже при малых изменениях температуры, порядка десятых градуса. В результате точки графиков рис. 3, 4 имеют заметный разброс значений, превышающий расчетные ошибки измерений. Это явление могло быть связано с возникновением механических напряжений как в самом образце из-за неоднородности тепловых потоков, так и из-за различия температурных коэффициентов расширения льда и материала резонатора. Для уменьшения влияния эффектов расширения и сжатия льда и материала резонатора на результаты измерений процесс охлаждения (или нагре-

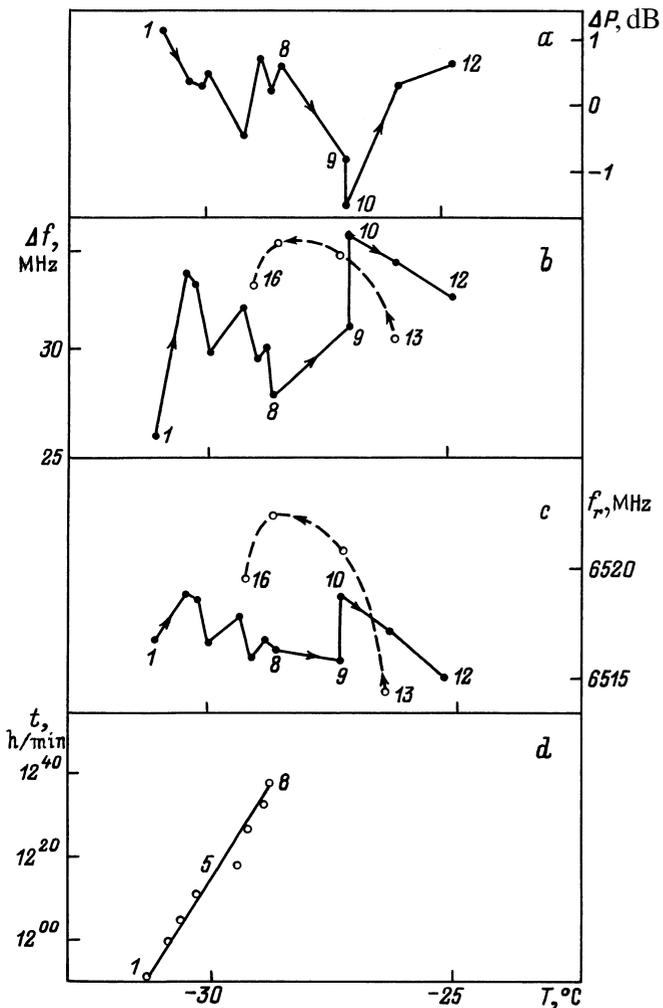


Рис. 6. Наблюдение пульсирующих характеристик резонатора со льдом H_2O при изменении его температуры. Цифрами отмечена последовательность экспериментальных точек во времени. *a* — относительное изменение проходящей через резонатор мощности, *b* — изменение ширины резонансной кривой на уровне 0,5, *c* — изменение резонансной частоты, *d* — зависимость температуры от времени, характеризующая скорость нагревания образца льда в резонаторе.

вания) в эксперименте с одним образцом растягивался на 3–6 частот. Учитывая, что поликристаллический лед обладает заметной текучестью уже при давлениях в несколько атмосфер, можно считать, что в среднем за время измерения из-за релаксации напряжений среда находилась в ненапряженном состоянии.

Отмеченный эффект исследовался нами ранее в серии экспериментов на образце льда H_2O на близких частотах. Так, в одном из экспериментов температура льда медленно менялась в сторону повышения от -31 до -25°C . Результаты измерения ряда параметров резонатора в этом эксперименте приведены на рис. 6. Измерялись вариации проходящей через резонатор мощности излучения генератора, ширина полосы резонансной кривой по

уровню 0,5 и резонансная частота. Скорость нагревания в интервале температур -31 — -28°C была близка к постоянной (рис. 6, *d*). Обнаружены пульсации всех параметров с характерным временем порядка минуты при скорости изменения температуры 3 deg/h . Было также замечено, что пульсации возникли только при изменении температуры; если температура не менялась, параметры резонатора оставались стабильными. Эти явления можно качественно объяснить возникновением термических напряжений, влияющих на диэлектрические свойства, с их последующей релаксацией из-за текучести льда. Однако необычность электромагнитного поведения льда H_2O проявилась в том, что при росте потерь (например, скачка между точками 9 и 10 на рис. 6) установлено повышение резонансной частоты. Для обычной среды, напротив, при росте потерь резонатора, когда наблюдается расширение резонансной кривой, должно было иметь место понижение резонансной частоты. Этот эффект наблюдался и при обратном процессе — при охлаждении резонатора (точки 13–16).

Таким образом, разброс экспериментальных точек рис. 3, 4 объясняется выборками значений измеряемых величин, которые пульсируют в небольших пределах из-за особенностей свойств льда. По-видимому, для того чтобы исключить влияние термических напряжений на значение диэлектрической проницаемости образец выдерживался несколько суток при одном значении температуры [5].

3. Обсуждение результатов

Как известно, физические свойства воды H_2O и D_2O , а также льда из этих веществ достаточно близки. Например, диэлектрическая проницаемость ϵ' на СВЧ для льда из D_2O ниже того же значения для льда из H_2O приблизительно на 3% [3]. Поэтому при сравнении параметров двух видов льда можно было ожидать подобие формы резонансных кривых. Однако выяснилось качественно различное поведение температурной зависимости асимметрии резонансных кривых резонаторов с данными средами. Выявленное отличие позволяет исключить влияние конструктивных особенностей резонаторов, например, частотную зависимость пропускания диафрагм и т.п., так для двух видов льда с близкими параметрами искажения резонансных кривых проявлялись бы одинаковым образом

Полученные результаты свидетельствуют, во-первых, о существовании некоторых структурных отличий, связанных с изотопным составом льда. Возможно, что здесь проявляется различие квантовых статистик ядер атомов и дейтерия, имеющих полуцелый и целый спины. Хотя при обычных температурах системы из данных частиц являются невырожденными, можно отметить, что при фазовом переходе вода–лед температура Дебая, характеризующая переход от классической статистики к квантовой, заметно возрастает и, например, для льда H_2O

составляет около 350 К. Исходя из этого, можно ожидать некоторого различия электрических свойств частиц и их влияния на свойства среды.

Во-вторых, отличие, связанное с изотопным составом льда, могло бы проявляться, если бы между частицами, участвующими в процессах поляризации, возникла корреляция с образованием некоторых структур, превышающих межмолекулярные расстояния. Действительно, на наличие во льдах H_2O и D_2O мезоструктур указывают результаты работ по наблюдению низкочастотного комбинационного рассеяния света в интервале от 0.1 до 80 см^{-1} [6]. Аналогичное рассеяние было обнаружено для стеклообразных материалов, где оно связывается с рассеянием света на колебательных возбуждениях, подчиняющихся статистике Бозе [7]. При этом было выяснено, что термическая обработка, механические и другие воздействия на образец приводили к значительным изменениям низкочастотного спектра комбинационного рассеяния, причем отмечено, что низкочастотные спектры комбинационного рассеяния несут информацию о микронеоднородностях в исследуемых образцах. В частности, предлагалась модель низкомолекулярных фрактальных структур. Однако природа низкочастотного комбинационного рассеяния остается до конца невыясненной. Если предположить, что во льду образуются кластеры, то, по видимому, их параметры, например фрактальная размерность, зависят от статистики частиц.

Кластеры образуются во многих средах, что проявляется на зависимостях диэлектрической проницаемости от температуры и частоты. Например, аномалии диэлектрической проницаемости эмульсий объясняются возникновением перколяционных кластеров [8]. Отклонение диэлектрической релаксации от дебаевской в работе [9] связывалось с проявлением фрактальных свойств сред. Для льда сильное отклонение диэлектрической релаксации от дебаевской на частотах ниже сотен герц было известно давно [5], но до сих пор удовлетворительно не объяснено. Возможно, что эта аномалия связана с существованием кластеров с временем релаксации, на несколько порядков превышающим соответствующее значение для молекулярных структур во льду. Такие кластеры образуются, как отмечалось выше, в эмульсиях [8].

Наблюдение нестабильности параметров резонатора при изменениях температуры косвенно тоже свидетельствует о наличии структурных особенностей и их изменениях при возникновении механических напряжений. Это явление известно в механохимии и в настоящее время проводится изучение образования диссипативных структур при релаксации механических напряжений в твердых телах [10].

Список литературы

- [1] А.А. Брандт. Исследования диэлектриков на сверхвысоких частотах. М. (1963). 403 с.
- [2] С.Д. Крылов. Диэлектрические характеристики химически чистого льда и льда из тяжелой воды (D_2O) в СВЧ-диапазоне. Деп. в ВИНТИ 21.08.1998, рег. № 2621-B98. 16 с.
- [3] Г.С. Бордонский, С.Д. Крылов. Журнал физической химии **75**, 5, 938 (2001).
- [4] Р.Р. Нигматуллин. Автореф. канд. дис. Казанский университет (1992).
- [5] R.P. Auty, R.H. Cole. J. Chem. Phys. **20**, 8, 1309 (1952).
- [6] A. Amoroso. Phys. Rev. B **57**, 13, 7415 (1998).
- [7] В.К. Малиновский, В.Н. Новиков, А.П. Соколов. Физика и химия стекла **15**, 3, 331 (1989).
- [8] Y. Feldman, N. Kozlovich, Y. Alexandrov. Phys. Rev. **E54**, 5, 5420 (1996).
- [9] Р.Р. Нигматуллин, Я.Е. Рябов. ФТТ **39**, 1, 101 (1997).
- [10] N. Lyakhov. In: Reactivity of solid: Past, Present and Future, Chemistry for the 21-st century / Ed. by V.V. Boldyrev. Blackwell Science (1997). P. 121.