

УДК 546.212

© Л. П. Семихина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАГНИТНЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ ИНДУКТИВНЫХ L-ЯЧЕЕК

Разработан способ совместного определения магнитной и диэлектрической проницаемостей веществ с помощью соленоидальных L-ячеек. Данным методом установлено, что состояние связанной воды вблизи поверхности ряда твердых тел может быть парамагнитным за счет селекции ее молекул по спиновым модификациям.

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от ориентации ядерных спинов двух протонов молекулы воды по аналогии с орто- и пара-модификациями водорода возможны две модификации воды: орто- (спины протонов параллельны) и пара- (спины протонов антипараллельны). Молекулы орто-воды обладают магнитным моментом, а в молекулах пара-воды он отсутствует. В статистически равновесной фазе воды содержится $\frac{1}{4}$ часть пара- и $\frac{3}{4}$ орто-воды, различие между которыми можно выявить по вращательным спектрам [1–2]. В [2] селекция молекул воды по спиновым состояниям достигнута благодаря избирательности процесса образования димеров вода—углекислый газ к вращательным состояниям молекул воды. Предполагается, что по аналогии с водородом такую селекцию можно также провести путем адсорбции и последующей десорбции с поверхности некоторых твердых тел [1]. Несомненный интерес представляет разработка способа регистрации этого явления по увеличению магнитной проницаемости сорбента при преимущественной адсорбции на нем орто-молекул воды с ненулевым магнитным моментом.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ L-ЯЧЕЕК

В диапазоне частот до 50 МГц магнитные свойства материалов характеризуются динамической магнитной проницаемостью μ , определяемой по изменениям индуктивности измерительных катушек (L-ячеек) [3]. Однако индуктивность L-ячеек заметно изменяется и при вводе в них немагнитных материалов с высокой диэлектрической проницаемостью ε , что позволило в [4–5] разработать индуктивный метод определения диэлектрических параметров веществ. Так как адсорбированная вода имеет высокое значение ε (этот факт хорошо

известен и описан, например в [6]), то для выявления селекции молекул воды по спин-модификациям в поверхностных слоях сорбентов необходима разработка способа одновременного определения диэлектрических и магнитных свойств веществ с помощью L-ячеек.

С этой целью рассмотрим изменения параметров колебательного контура куметра, состоящего из калиброванного конденсатора переменной емкости C и последовательно соединенной с ним измерительной L-ячейки с индуктивностью L и активным сопротивлением R . Условием резонанса колебательного контура с добротностью $Q = \omega L / R$ является соотношение

$$\omega^2 = \frac{1}{LC} - \frac{R^2}{4L^2} = \frac{1}{LC(1+1/4Q^2)}. \quad (1)$$

Ввод в L-ячейку любого вещества, магнитного или немагнитного, снижает добротность колебательного контура с Q_1 до Q_2 и уменьшает резонансную емкость на величину $\Delta C = C_1 - C_2$ (смотри примеры в таблице). При $Q > 20$ (справедливо для всех наших экспериментов) влияние изменения Q на условие резонанса не превышает 0.1%, и им можно пренебречь. Тогда, учитывая в качестве следующего приближения, что L-ячейка имеет собственную емкость C_0 , для условия резонанса контура получаем соотношение

$$\omega^2 = 1 / L(C + C_0). \quad (2)$$

В случае ввода в L-ячейку магнитного вещества, увеличивающего ее индуктивность в μ раз, из (2) получаем

$$\omega^2 = 1 / L_0 (C_1 + C_0) = 1 / \mu L_0 (C_2 + C_0), \quad (3)$$

где L_0 — индуктивность пустой ячейки. Из (3) находим, что для магнитного вещества должно выполняться соотношение

$$\Delta C / (C_2 + C_0) = \Delta C / (C_1 - \Delta C + C_0) = \mu - 1 = \text{const}. \quad (4)$$

Изменения параметров L-ячеек одинакового размера с разной индуктивностью после ввода немагнитного (вода) и магнитного (ферромагнитная жидкость) вещества на частоте 100 кГц

L_0 мГн	C_0 пФ	Q_1	C_1 пФ	Q_2	C_2 пФ	ΔC пФ	$10^2 \cdot \Delta C / (C_2 + C_0)$	$10^2 \cdot \text{tg} \delta$
Вода (бидистиллят)								
33	10	148	55.1	80	53.32	1.78	2.73	16.9
11.6	8	176	174.47	135	172.7	1.77	0.97	17.1
4.3	6	162	545.6	148	543.8	1.8	0.33	16.9
Среднее						1.78 ± 0.02	—	17.0 ± 0.2
Ферромагнитная жидкость (ФМЖ)								
33	10	148	55.1	52	50.65	4.45	7.68	14.7
11.6	8	176	174.47	55	160.7	13.8	7.56	15.1
4.3	6	162	545.6	55	500.3	45.3	8.2	14.9
Среднее						7.82 ± 0.26		14.9 ± 0.2

Обозначив сдвиг резонансной емкости $\Delta C = C_1 - C_2$ за счет магнитных свойств вещества как ΔC_μ , из (4) получаем

$$\Delta C_\mu = (C_1 + C_0)(\mu - 1) / \mu = (\mu - 1) / \mu L_0 \omega^2. \quad (5)$$

Таким образом, величина сдвига резонансной емкости после ввода магнитных веществ в L-ячейку обратно пропорциональна индуктивности этой ячейки. Но отношение $\Delta C / (C_2 + C_0)$ для магнитных веществ определяется величиной μ и не зависит от индуктивности ячейки. Приведенные в таблице данные подтверждают этот вывод на примере ферромагнитной жидкости (ФМЖ), для которой разброс значений $\Delta C / (C_2 + C_0)$, найденных на трех измерительных L-ячейках, близок к 3% экспериментальной погрешности. А на примере воды эта таблица демонстрирует, что отличие немагнитных веществ с $\mu \approx 1$ от магнитных является независимостью сдвига резонансной емкости ΔC от индуктивности ячейки при вводе веществ в L-ячейку.

Согласно [4–5], величина $C_1 - C_2$ от ввода немагнитного вещества в L-ячейку определяется значением его диэлектрической проницаемости ε :

$$C_1 - C_2 = \Delta C_\varepsilon = \varepsilon / \alpha, \quad (6)$$

где α — постоянная комплекта L-ячеек одинакового геометрического размера, определяемая по калибровочным экспериментам.

Разная зависимость ΔC_ε и ΔC_μ от индуктивности L-ячеек позволяет найти обе эти величины с помощью двух L-ячеек одинакового размера с разной индуктивностью, настраиваемых на резонанс на исследуемой частоте. Для полного сдвига резонансной емкости, обусловленного и магнитными, и диэлектрическими параметрами вещества, для двух таких L-ячеек имеем

$$\begin{aligned} \Delta C' &= (C'_1 + C'_0) \cdot (\mu - 1) / \mu + \Delta C_\varepsilon, \\ \Delta C'' &= (C''_1 + C''_0) \cdot (\mu - 1) / \mu + \Delta C_\varepsilon. \end{aligned} \quad (7)$$

Из (7) получаем выражения для расчета μ и ε исследуемого вещества:

$$\mu - 1 = \frac{\Delta C'' - \Delta C'}{(C''_1 - C'_1) - (\Delta C'' - \Delta C') + (C''_0 - C'_0)}, \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \alpha \Delta C_\varepsilon = \\ &= \alpha \left[\Delta C' - (C'_1 + C'_0) \cdot \frac{\Delta C'' - \Delta C'}{(C''_1 - C'_1) + (C''_0 - C'_0)} \right]. \end{aligned} \quad (9)$$

Для используемых в работе куметров TESLA VM-311 и VM-311 погрешность определения ΔC составляла ± 0.02 пф. Тогда из (4) находим, что вклад от магнитных свойств вещества оказывается порядка точности эксперимента при $\mu - 1 < 10^{-4}$. Таким образом, для веществ с $\mu - 1 < 10^{-4}$ параметры L-ячеек определяются только диэлектрическими

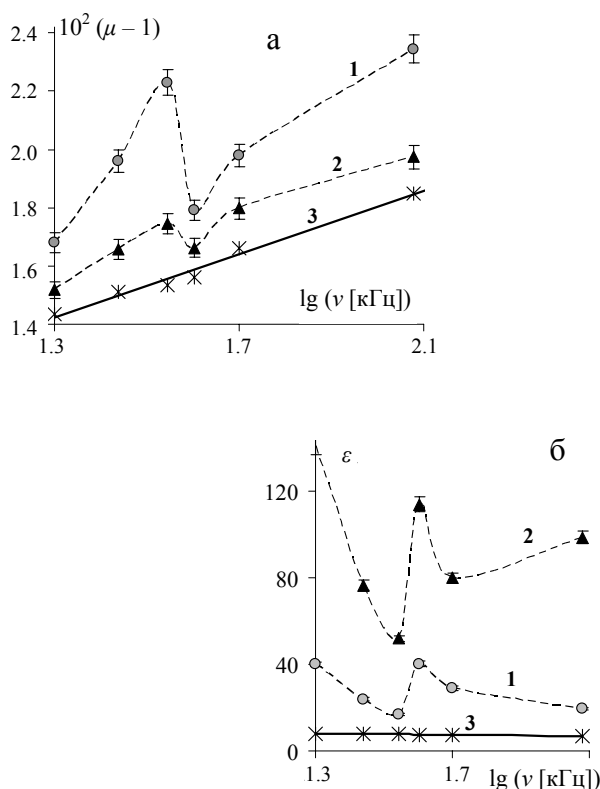


Рис. 1. Частотные зависимости магнитной μ (а) и диэлектрической ϵ (б) проницаемостей образца сухого гравия (объем образца $\sim 120 \text{ см}^3$), найденные с помощью двух измерительных L-ячеек: 1, 2 — без учета вклада соответственно от ΔC_ϵ (а) и от ΔC_μ (б); 3 — расчет по соотношениям (8, 9)

свойствами. Величину магнитной проницаемости данным методом можно находить для веществ с $\mu - 1 > 10^{-4}$.

Из разработанного метода определения μ следует, что замеченное в [3] искажение значений μ больших образцов в области низких частот во многих случаях может быть связано не с вихревыми токами, а с увеличением вклада от диэлектрических свойств, поскольку величина ΔC_ϵ растет пропорционально сечению образца [4–5]. Достоинство разработанного метода демонстрирует рис. 1, на котором показано, насколько существенно повышается точность определения ϵ и μ массивных образцов при совместном учете их диэлектрических и магнитных свойств.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗРАБОТАННЫМ МЕТОДОМ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ

Для выяснения возможности определения данным

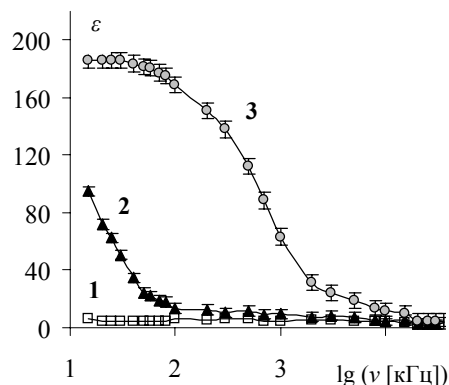


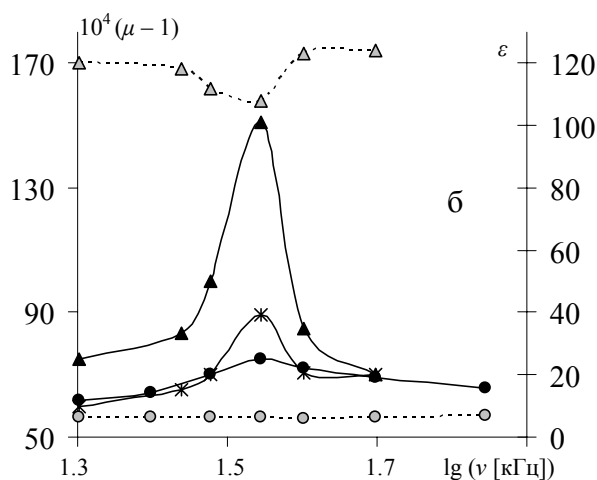
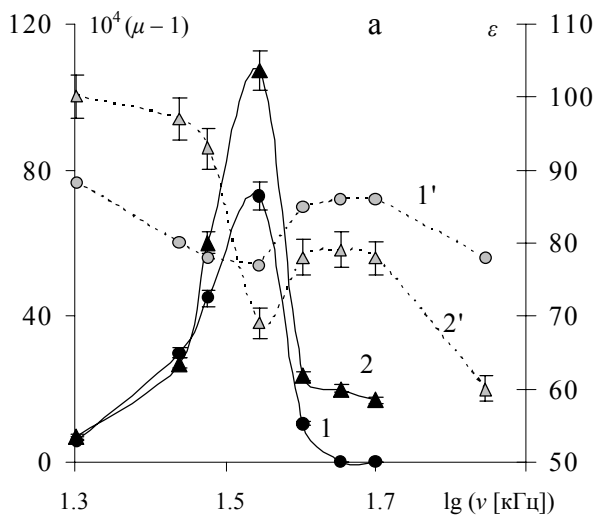
Рис. 2. Частотные зависимости ϵ сухого песка (1), а также содержащего 0.4 % (2) и 4 % воды (3)

методом ϵ и μ воды в поверхностных слоях сорбентов были исследованы образцы песка, цеолитов и монтмориллонитовой глины с различным содержанием воды.

Проведенные исследования показали, что для образцов песка (как сухого, так и влажного) вклад от их магнитных свойств порядка точности эксперимента (т. е. $\mu - 1 < 10^{-4}$). Поэтому найденные на двух L-ячейках значения $\Delta C'$ и $\Delta C''$, совпадающие с точностью до погрешности эксперимента, у этих образцов определяются лишь их диэлектрической проницаемостью ϵ , представленной на рис. 2.

Однако найденные на тех же L-ячейках значения $\Delta C'$ и $\Delta C''$ у содержащих воду высокопористых образцов монтмориллонитовой глины и цеолитов на частотах 20–50 кГц различались на величину, превышающую экспериментальную погрешность на 1–2 порядка. Следовательно, вкладом от магнитных свойств этих сорбентов пренебрегать нельзя. Примеры найденных по разработанной методике частотных зависимостей ϵ и μ таких влажных сорбентов приведены на рис. 3. Их особенностью является наличие экстремумов ϵ и μ на частоте 35 кГц (максимум μ и минимум ϵ).

На то, что максимум μ на частоте 35 кГц данных сорбентов обусловлен магнитными свойствами воды, а не магнитными примесями, указывает его увеличение при повышении содержания воды в сорбенте. Поскольку ненулевым магнитным моментом обладают лишь молекулы орто-воды, то рис. 3 указывает, что в поверхностных слоях цеолита и монтмориллонита происходит преимущественная адсорбция именно таких молекул.



—●— 1 —*— 2 —▲— 3 —○— 1' —△— 3'

Рис. 3. Частотные зависимости μ (1–3) и ϵ (1'–3') образцов монтмориллонита (а) и цеолита (б): 1, 1' — находящиеся в контакте с воздухом 40% влажности; 2, 2' — после выдержки в насыщенных парах воды; 3, 3' — содержащие 40% воды

Наиболее убедительно селекция молекул воды по спин-модификациям вблизи поверхности частиц цеолита подтверждается наличием сильной зависимости значений ϵ и μ влажных сорбентов от времени контакта воды с твердым телом, представленной в виде диаграммы на рис. 4. Начальное состояние воды вблизи частиц цеолита на данной диаграмме подобно состоянию связанной воды вблизи частиц песка и имеет высокое значение ϵ

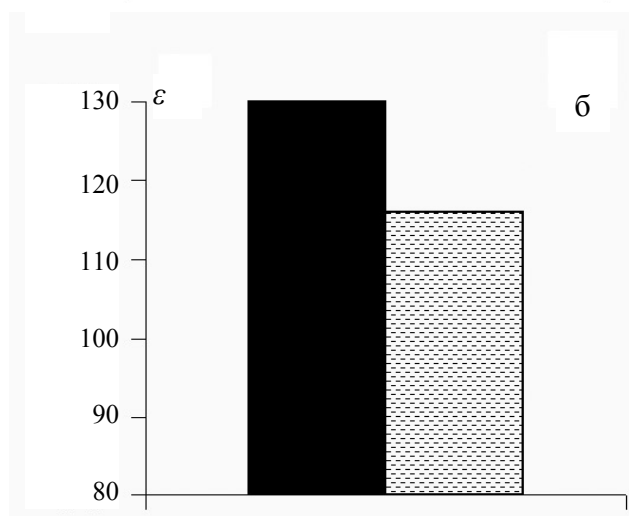
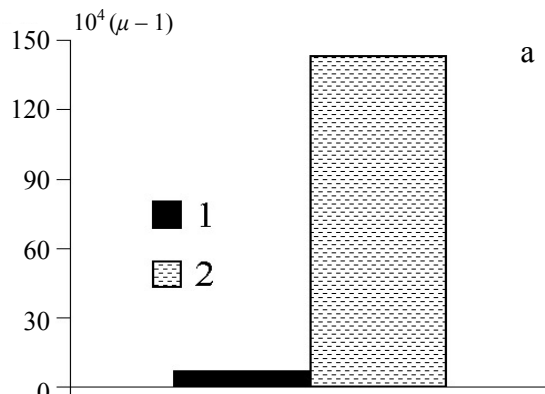


Рис. 4. Значения μ на частоте 35 кГц (а) и ϵ на частоте 20кГц (б) образца цеолита с 40 % воды: 1 — сразу после заливки воды; 2 — через сутки

и малое μ (величина μ близка к нижнему пределу чувствительности метода). Из результатов этого опыта, кроме того, следует, что содержание магнитных примесей в данном образце цеолита пренебрежимо мало. Однако с течением времени у воды, контактирующей с поверхностью частиц цеолита, происходит резкое увеличение μ и снижение ϵ . Очевидно, что противоположный знак изменения μ и ϵ обусловлен неколлинеарностью магнитного и дипольного моментов молекул воды, а также неколлинеарностью векторов напряженности электрического и магнитного полей в Л-ячейке. Поэтому повышение в воде доли ортомолекул с ненулевым магнитным моментом и их ориентирование по направлению магнитного поля Л-ячейки, сопровождающееся увеличением μ , снижает возможность ориентирования дипольных моментов по направлению электрического поля, что приводит к уменьшению ϵ .

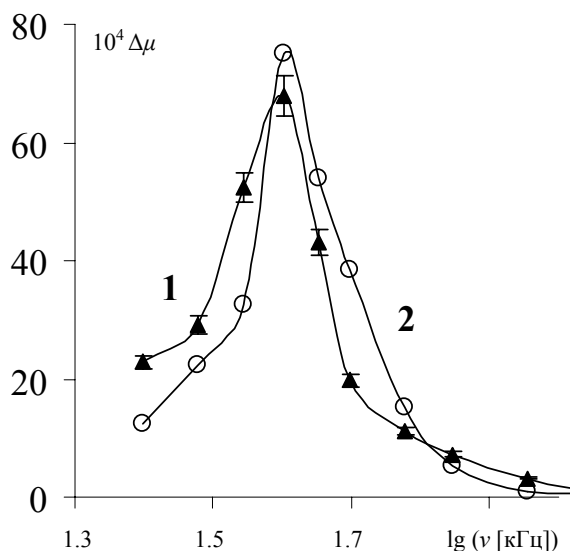


Рис. 5. Частотная зависимость изменений значений μ вакуумированных порошков магнетита (1) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2) после выдержки в насыщенных парах воды

Отметим, что подобный эффект не наблюдается в водных растворах солей железа вплоть до концентрации 0.1 моль/л. Поэтому представленный на рис. 4 эффект не объясняется переходом каких-то парамагнитных примесей в воду. Более того, оказалось, что переход каких-либо примесей из сорбента в воду не повышает, а, наоборот, резко снижает максимум μ связанной воды на частоте ~35 кГц. Данный факт был установлен при промывании частиц цеолитов дистиллированной водой. Промывка сорбента велась до тех пор, пока электропроводность промывочной воды не снизилась до значения дистиллированной воды. После такой промывки на примере 30 образцов цеолитов 40 % влажности отмечено увеличение максимума μ от 1.5 до 5 раз.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

То что максимум значений μ веществ на частоте ~35 кГц обусловлен присутствием в них воды, в [7] ранее было показано на примере порошкообразных магнитных материалов — магнетита и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Установлено, что в процессе выдержки порошков магнетита и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в насыщенных парах

воды появляется максимум μ на частоте ~35 кГц, исчезающий при их вакуумировании (рис. 5).

В [7] впервые была рассмотрена и причина появления максимума значений μ на частоте ~35 кГц у содержащих воду сорбентов. Показано, что данный эффект является некоторым аналогом эффекта Ханле [8], который наблюдается в малых полях $H < H_{\text{ceo}}$ и заключается в сильной зависимости поляризации рассеянного света от напряженности магнитного поля. Эффект Ханле имеет простую интерпретацию. Накачка светом резонансной частоты переводит атом в возбужденное состояние с временем жизни τ . При наличии внешнего магнитного поля H_0 магнитные моменты (спины) возбужденного атома прецессируют с частотой $\Omega = \gamma H_0$ вокруг направления поля H_0 . В сильном поле, когда $\Omega\tau \gg 1$, спины за время τ успевают сделать много оборотов, и их распределение становится изотропным. Максимальный эффект Ханле наблюдается при условии

$$\Omega\tau \cong 1, \text{ или } g_p \tau e \mu_0 H_0 / m \cong 1. \quad (10)$$

При выполнении данного условия прецессирующие в поле H_0 спины дают максимальный вклад в намагниченность атома по направлению H_0 [8]. Принимая в соотношении (10) величину H_0 равной геомагнитному полю ($H_{\text{ceo}} \cong 0.5 \text{ Э}$), а g_p, e, m равными g -фактору, заряду и массе протона, найдем время жизни возбужденного состояния протона, при котором проекция его спина на направление геомагнитного поля максимальна:

$$\tau = \tau_{\text{ceo}} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ с}, \quad f_{\text{ceo}} = 1/\tau_{\text{ceo}} = 33 \text{ кГц}. \quad (11)$$

Как видим, величина f_{ceo} практически совпадает с частотой, на которой наблюдается максимум μ на содержащих воду сорбентах. На данной частоте переменное магнитное поле вертикально расположенной соленоидальной L-ячейки усиливает поляризацию спинов протонов молекул воды во внешнем геомагнитном поле, что приводит к увеличению значений μ . В обычной объемной воде данный эффект пренебрежимо мал. То, что в связанной воде этот эффект может резко возрастать, обусловлено, по-видимому, двумя факторами: во-первых, снижением подвижности молекул в такой воде и, во-вторых, повышением доли ортомолекул воды в приповерхностных слоях некоторых твердых тел.

Полученные результаты указывают на перспективность применения разработанной методики определения диэлектрических и магнитных характеристик веществ для исследования специфических особенностей связанной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фаркас А. Ортоводород, параводород и тяжелый водород. М.: ОНТИ, 1936. 144 с.
2. Колюхов В.Е., Тихонов В.И., Тихонова Т.Л. // Письма в ЖТФ. 1986. Т. 12, вып. 23. С. 1438–1441.
3. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. М.: Иностранная литература, 1962. 504 с.
4. Семихина Л.П. Патент РФ № 2234102 // БИПМ. 2004. № 6.
5. Семихина Л.П. // Вестник ТюмГУ. 2002. № 3. С. 94–100.
6. Челидзе Т.Л., Деревянко А.И., Куриленко О.Д. Электрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. 232 с.
7. Семихина Л.П., Семихин В.И. // Сборник трудов 10-й Международной конференции по магнитным жидкостям. Плесс, Иваново, 2002. С. 168–175.
8. Новиков Л.Н., Скряцкий Г.В., Соломахо Г.В. // УФН. 1974. Т. 113, вып. 4. С. 597–625.

Тюменский государственный университет

Материал поступил в редакцию 30.03.2005.

DETERMINATION OF MAGNETIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF BOUND WATER USING INDUCTIVE L-CELLS

L. P. Semikhina

Tyumen State University

An inductive method for simultaneous investigation of dielectric and magnetic properties of objects was developed. It has been found that bound water may be paramagnetic as a result of selection of its molecules by spin modifications.