

## 2.45GHz 微波频率下有机二元体系溶液等效介电系数新特性的实验研究

华 伟<sup>1</sup>, 包建军<sup>2</sup>, 杨晓庆<sup>1</sup>, 黄卡玛<sup>1</sup>

(1. 四川大学电子信息学院, 四川成都 610065 2. 四川大学高分子材料科学与工程国家重点实验室, 四川成都 610065)

**摘 要:** 介质混合物的等效介电系数是微波化学研究中的一个重要内容. 本文在微波频率下, 利用微扰法测量了有机二元体系的等效介电系数. 测试结果显示: 在二元混合体系中, 当两组元的等效介电系数实部接近而虚部相差较大或虚部接近而实部相差较大时, 介质混合物的等效介电系数的实部 (或虚部) 随体积比变化过程中, 会出现大于其中任何一种组份的介电系数实部 (或虚部) 的峰值. 本文中, 利用对称 Bruggeman 理论对这一与 Clausius-Mossotti, Onsager 和 Kirkwood 等传统理论相悖的新特性进行了合理的解释与分析.

**关键词:** 微波频率; 等效介电系数; 混合溶液; Bruggeman 理论; 新特性

**中图分类号:** O621.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 0372-2112 (2006) 05-0828-05

### The Experimental Study on the New Characteristics of Effective Permittivities of Biphasic Organic Solution at 2.45GHz Frequency

HUA Wei<sup>1</sup>, BAO Jian-jun<sup>2</sup>, YANG Xiao-qing<sup>1</sup>, HUANG Karma<sup>1</sup>

(1. School of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065 China;

2. The State Key Laboratory of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065 China)

**Abstract** The study on the effective permittivity of mixed solution is an important work to Microwave Chemistry. Some new characteristics of effective permittivities of mixed solution have been found and can not be explained by the classic theory, such as Clausius-Mossotti's, Onsager's and Kirkwood's formulas. The effective permittivity for biphasic organic solution at microwave frequency has been obtained by the perturbation method. The results show that the real part (or the imaginary part) of the effective permittivity may have a peak value with respect to the fraction of volume. Where the effective permittivity is larger than any of that of the components while the real part of permittivity (or the imaginary part) of components is closed to each other and the imaginary part of permittivity (or the real part) is quite different. The analysis has been done to explain this new characteristics of effective permittivities by the symmetric Bruggeman's theory.

**Key words** microwave frequency; effective permittivity; mixed solution; Bruggeman's theory; new characteristic

## 1 引言

微波频率下介质介电系数与介质混合物等效介电系数是研究微波化学反应规律的基本参数, 在微波化学机理研究和应用研究方面有着很重要的意义<sup>[1-5]</sup>.

对等效介电系数研究的模型, 例如 Clausius-Mossotti 公式, Onsager 公式, Kirkwood 公式等规律经常用来计算混入介质的等效介电系数, 但大都是针对计算静场中介电系数提出的<sup>[6-10]</sup>, 并且混合物等效介电系数的计算值与实际测

量值偏差较大<sup>[11]</sup>. 在相关文献 [11] 中已经报道了与上述经典公式相违背的实验事实: 混合溶液中, 其等效介电系数的实部大于其中任一组份的介电系数的实部.

为了进一步分析和解释这一现象, 本文在微波频率下, 利用微扰法测量了几种有机介质及其二元混合体系在不同体积比下的等效介电系数. 通过对 Bruggeman 理论进行分析, 将实验结果与 Bruggeman 公式的理论计算值进行比较, 结果显示对称的 Bruggeman 公式在微波频段, 当两种介质等效介电系数实部接近而虚部相差较大或虚部接

近而实部相差较大时,其混合物的等效介电系数的实部(或虚部)会出现大于其中任何一种组份的介电系数实部(或虚部)的峰值。对称 Bruggeman 理论可以解释这种与经典理论(如 Clausius-Mossotti, Onsager 和 Kirkwood 公式)相悖的现象。

## 2 实验与方法

测试使用的有机溶剂为市售分析纯的试剂:正丁醇  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 丁酮  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ , 甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 乙醇  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ , 乙二醇  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 。利用上述溶剂得到几组混合物:正丁醇-丁酮, 丁酮-乙二醇, 乙醇-甲醇, 甲醇-正丁醇。

测量系统采用 Agilent E8362B 网络分析仪和 BJ26 波导的  $\text{H}_{10}$  矩形谐振腔组成的测量系统(见图 1)。根据微扰理论<sup>[12]</sup>,采用微扰法进行测量,测量中心频率为 2.45GHz,测量起始频率为 2.25GHz 终止频率为 2.55GHz。测试点数为 16001 点,射频带宽为 30kHz,测试端口功率为 0dBm,校准方式为电子和机械校准两种方式。

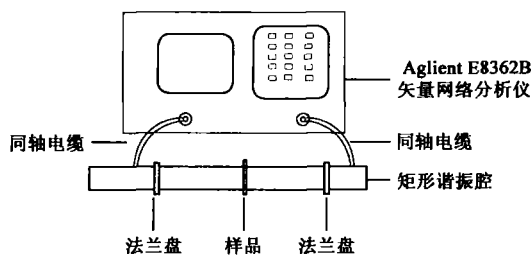


图 1 测量系统示意图

## 3 结果与讨论

### 3.1 测量结果的分析

测量过程中分别测量不同体积比介质扰动情况下的谐振频率和相应的衰减值,利用下面的公式(1)和(2)可分别计算出介质介电系数的实部和虚部<sup>[13]</sup>。

$$\epsilon' = 1 + \frac{1}{2} \frac{v_0}{v_s} \frac{\Delta f}{f_0} \quad (1)$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{2} \frac{v_0}{v_s} \frac{k}{Q_0} \quad (2)$$

式中:  $k = 10^4 - 1$ ,  $A = \frac{1}{20} (S_{21}^0 - S_{21}^i)$

其中  $v_0$  为腔体的体积,  $v_s$  为样品的体积,  $\Delta f$  为引入样品后的频偏,  $f_0$  为引入样品前的谐振频率,  $Q_0$  为腔体的品质因数,  $S_{21}^0$  和  $S_{21}^i$  分别为引入样品前后的  $S$  参数的值。

### 3.2 几种介质混和理论公式的比较

混合物的等效介电系数的变化规律,可以通过经典介质混和理论得到假设介质为各向同性的球状模型,溶剂  $i$  混入到各向同性的基底溶剂  $e$  的混合物的统一公式:

$$\frac{\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_e}{\epsilon_e + 2\epsilon_e + v(\epsilon_{\text{eff}} - \epsilon_e)} = \alpha \frac{\epsilon_i - \epsilon_e}{\epsilon_e + 2\epsilon_e + v(\epsilon_i - \epsilon_e)} \quad (3)$$

其中:  $\epsilon_{\text{eff}}$  为混合物的等效介电系数,  $\epsilon_e$  为基底介质的介电系数,  $\epsilon_i$  为混入介质的介电系数,  $\alpha$  为混合物的混合比例。对于不同参数  $v$  的选择,表征了不同的混合规律:  $v = 0$  给出了 Maxwell Garnet 公式,  $v = 2$  给出了 Bruggeman 公式,  $v = 3$  给出了 Coherent potential 近似公式<sup>[9]</sup>。这些公式反映了各向同性介质混和的规律,可以预测混合物在不同体积比下的等效介电系数。

对上述统一公式(3)进行分析,给出其物理条件为:  $\epsilon_{\text{eff}}$ ,  $\epsilon_i$ ,  $\epsilon_e$  的实部和虚部均为非负值;当  $\alpha = 1$  时,  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_e$ ,  $\alpha = 0$  时,  $\epsilon_{\text{eff}} = \epsilon_i$ 。解出公式(3)的解析解分别为:  $v = 0$  时:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{\epsilon_i \epsilon_e + 2\alpha \epsilon_i \epsilon_e + 2\epsilon_e^2 - 2\alpha \epsilon_e^2}{\epsilon_i - \alpha \epsilon_i + 2\epsilon_e + \alpha \epsilon_e} \quad (4)$$

$v \neq 0$  时:

$$\epsilon_{\text{eff}} = \frac{1}{2v} \left( -\epsilon_i + \alpha \epsilon_i - 2\epsilon_e - \alpha \epsilon_e + \alpha \epsilon_i v + 2\epsilon_e v - \alpha \epsilon_e v \right) \pm \frac{1}{2v} \left[ (\epsilon_i - \alpha \epsilon_i + 2\epsilon_e + \alpha \epsilon_e - \alpha \epsilon_i v - 2\epsilon_e v + \alpha \epsilon_e v)^2 - 4v \cdot (-\epsilon_i \epsilon_e - 2\alpha \epsilon_i \epsilon_e - 2\epsilon_e^2 + 2\alpha \epsilon_e^2 + \alpha \epsilon_i \epsilon_e v^2 - \alpha \epsilon_e^2 v) \right]^{1/2} \quad (5)$$

由于有机溶液互溶,当混合物的体积比一定时,无论哪一种介质作为基底介质,其等效介电系数的值应该完全相等。据此分析上述解析解,将基底介质  $e$  和混入介质  $i$  的介电系数进行互换,即分别将介质  $e$  和介质  $i$  作为基底介质,并使互换前后混合物的等效介电系数值相等,对上述解析式(4)、(5)计算,可以解出只有在  $v = 2$  的唯一情况下,互换前后混合物的等效介电系数计算值才相等,也就是说,只有  $v = 2$  时方程才是对称的。在  $v$  取其他值时,都不具有对称性。因此,可以认为,只有 Bruggeman 公式的对称形式符合有机互溶液体混合的物理化学实际的规律。

为了验证这一结论,分别将介电系数为  $1+i$  和  $10+10i$  的两种介质中的一个作为基底介质,另一个作为混入介质,  $v$  分别取 0, 2, 3 进行计算,得出混和溶液等效介电系数的实部随体积比变化的曲线,见图 2 (图中标注各公式基底介质的介电系数)。从图中可以看出 Bruggeman 公式的计算结果曲线为一条重合的曲线,而其他公式的计算结果

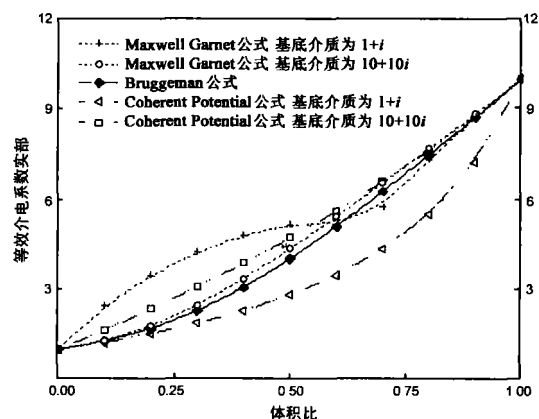


图 2 几种不同公式计算的  $\epsilon_{\text{eff}}$  的实部随体积比变化的曲线

曲线并不重合。

有趣的是,在 Buggeman 公式中代入不同的复数值计算时,如果复数的实部接近而虚部相差较大(如代入  $\epsilon_i = 1 + 10i$ ,  $\epsilon_e = 1 + i$  时),Buggeman 公式解的实部会出现大于其中任何一个复数实部的峰值(见图 3)。相应的,虚部接近而实部相差较大时(如  $\epsilon_i = 10 + i$ ,  $\epsilon_e = 1 + i$  时),虚部会出现类似情况(见图 4)。

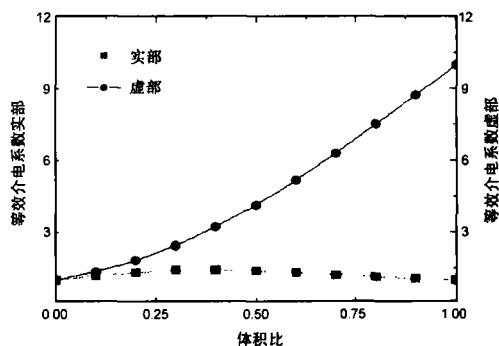


图 3 复数实部随体积比变化出现峰值的曲线

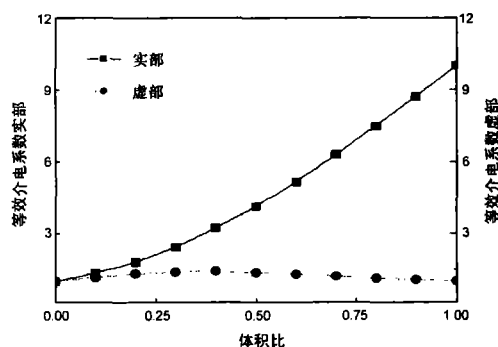


图 4 复数虚部随体积比变化出现峰值的曲线

### 3.3 有机二元体系等效介电系数的测量结果

在选择混合溶剂时,按照其介电系数的值进行分组,有意识地分成实部接近而虚部相差较大组(如丁酮-乙二醇体系),虚部接近而实部相差较大组(如丁酮-正丁醇体系),和其他任意情况组(如甲醇-乙醇体系)。

测量结果见表 1 表中的体积比  $\alpha$  为 A/B 体系中 A (如甲醇-乙醇体系中甲醇)占整个体系溶液的体积比。分析表 1 中的数据可以看出,丁酮-乙二醇和丁酮-正丁醇体系混合物等效介电系数随体积比变化时,都出现了大于其中任一组分介电系数实部或虚部的峰值。将测量的纯介质甲醇、乙醇的介电系数作为初始值代入对称的 Buggeman 公式计算,将测量值与计算值进行比较,见表 2 从表 2 可以看出混和体系的等效介电系数的测量值与通过 Buggeman 公式理论计算值比较一致。

对比表 1 中的测试结果与通过 Buggeman 公式计算的结果,得到等效介电系数随体积比变化的曲线,见图 5~图

表 1 有机二元体系的等效介电系数测量结果 (2 45GHz)

$\alpha$	甲醇/乙醇 20℃		甲醇/正丁醇 15℃		丁酮/正丁醇 18℃		丁酮/乙二醇 21℃	
	实部	虚部	实部	虚部	实部	虚部	实部	虚部
100	21.25	12.51	22.71	12.97	18.82	1.44	18.20	1.34
90	19.01	12.20	18.32	12.25	17.80	1.98	20.07	2.84
80	18.06	11.65	15.93	11.50	16.88	2.46	21.23	5.31
70	16.26	11.40	12.91	10.11	15.24	3.22	21.14	6.92
60	13.94	10.97	9.97	9.00	13.95	3.67	20.76	9.54
50	12.65	10.02	8.65	8.03	12.13	3.94	19.89	11.08
40	11.07	9.60	6.89	6.40	10.67	4.14	18.80	12.91
30	9.25	8.72	5.06	4.70	8.43	4.01	18.03	14.34
20	8.50	7.83	4.41	4.11	6.62	3.54	16.98	15.32
10	7.70	7.30	4.22	3.25	5.05	2.83	16.22	15.46
0	6.72	6.43	3.52	2.07	3.50	1.83	15.72	16.50

表 2 甲醇-乙醇体系测量值与计算值的比较 (2 45GHz, 20℃)

体积比 $\alpha$	测量值		相对误差 %	测量值		相对误差 %
	实部	虚部		实部	虚部	
100	21.25	12.51	—	21.25	12.51	—
90	19.01	12.20	-0.15	19.03	11.86	2.74
80	18.06	11.65	5.53	17.06	11.21	3.78
70	16.26	11.40	5.99	15.29	10.56	7.41
60	13.94	10.97	1.80	13.69	9.91	9.67
50	12.65	10.02	3.23	12.24	9.28	7.40
40	11.07	9.60	1.27	10.93	8.67	9.72
30	9.25	8.72	-5.23	9.73	8.07	7.40
20	8.50	7.83	-1.67	8.64	7.50	4.16
10	7.70	7.30	0.77	7.64	6.96	4.71
0	6.72	6.43	—	6.72	6.43	—

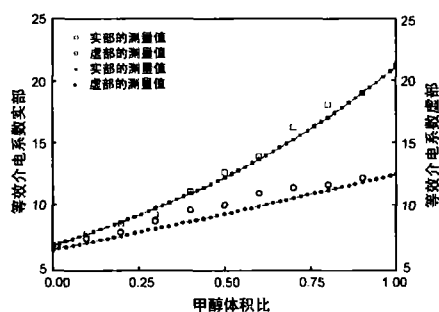


图 5 甲醇-乙醇体系不同体积比时测量值与计算值的比较

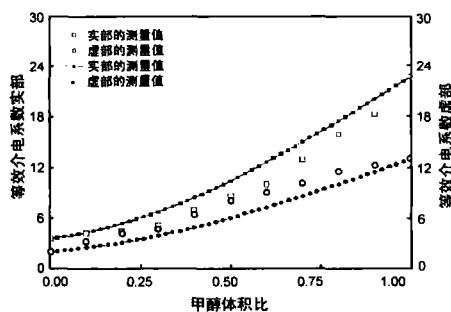


图 6 甲醇-正丁醇体系不同体积比时测量值与计算值的比较

从图可以看出在混合体系等效介电系数的虚部(见图 7)和实部(见图 8)分别出现了大于其中任何一种介质介电系数虚部或实部的峰值时,理论计算的结果也有峰值的出现。这说明对称 Bruggeman 理论可以对这一与传统理论(如 Clausius-Mossotti 公式, Onsager 公式, Kirkwood 公式)相悖的现象进行合理的解释与分析。

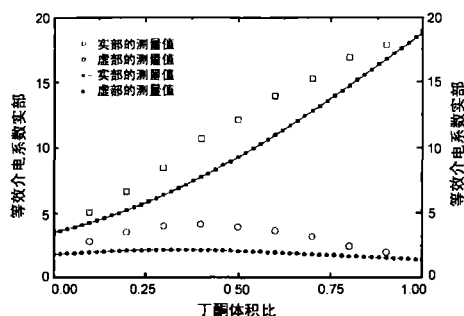


图 7 丁酮 / 正丁醇体系不同体积比时测量值与计算值的比较

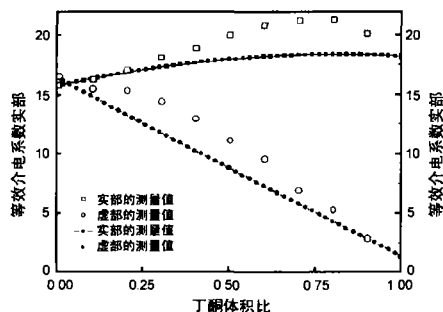


图 8 丁酮 / 乙二醇体系不同体积比时测量值与计算值的比较

### 3.4 测量误差的分析与讨论

为了克服测量过程中随机误差的影响,上述的测量分别采用电子和机械校准两种方式,在相同条件下进行了超过 20 次的重复测量。结果表明,在每次测量中都有峰值的出现,其结果具有很好的重复性。测量时,采用仪器自动定位最大值的方法,测量的频率值和衰减值均由仪器显示数字量提供,也有效地避免了人为的操作误差。同时,采用 16001 个频率采样点测试时,频率间隔仅为 18.8kHz 比较 2.45GHz 的中心频率,其造成的频率测试误差在  $10^{-4}$  量级。对于微扰法测试中的系统误差,文献[14]认为其介电系数实部的系统误差在 3~5%。通过我们以去离子水(介电系数实部为 78)和聚四氟乙烯(介电系数实部为 2.08)为例,采用有限元法对矩形谐振腔微扰法进行数值模拟计算的结果表明,在我们采用的小体积微扰(微扰物体积与腔体体积之比达到  $10^{-7}$  量级)时,模拟计算出的介电系数实部与其介电系数实部比较,去离子水的误差小于 2%,而聚四氟乙烯误差小于 1%。利用微扰法测量去离子水和聚四氟乙烯的介电系数实部分别为 76.23 和 2.05 与文献值 78 和 2.08 的差异分别为 2.3% 和 1.4%。这就说明,通过利用微扰法进行小体积微扰的测量结果是可信的。

上述测量结果与计算结果的差异来自两个方面:一方面是微扰法的测量的系统误差,但是,通过上述分析,其误差小于 5%。我们认为其差异的根本原因在于 Bruggeman 理论本身。由于该理论在建立介质混合模型时,是假定基底介质为各向同性的,而混入介质的分子形状为球形,并且要求两种组份的介电系数相差较大(文献[6]的例子中介电系数比值为  $500+500i$ ),其介质混合物的体积比小于 33.3%<sup>[6]</sup>。因此,对称的 Bruggeman 理论在与小分子接近球形体系(如甲醇-乙醇体系)比较时是吻合的(其测量值与计算值的相对差异在 10% 以内),而与相对大分子的非球形体系(如甲醇-正丁醇、丁酮-正丁醇和丁酮-乙二醇体系)比较时就有较大的差异(其测量值与计算值的相对差异超过 10%)。这说明对称的 Bruggeman 理论在应用于大分子非球形体系时还需要进行修正。

文献[11]的实验结果发现稀溶液中乙酸乙酯皂化反应等效介电系数实部随温度的变化趋势符合 Onsager 和 Debye 理论对极性混合溶液的描述;等效介电系数虚部与温度的关系比较复杂;而等效介电系数的实部随时间的变化与 Onsager 极性混合溶液等效介电系数理论相反,在相同频率和温度下对去离子水等效介电系数实部与反应系统的等效介电系数的实部的比较时,发现反应系统的等效介电系数的实部比去离子水的要高。

通过对 Bruggeman 理论的研究,乙酸乙酯皂化反应体系可以看作是去离子水和介质水溶液的混合,在这种情况下,去离子水和介质水溶液的等效介电系数实部接近而虚部相差较大,就存在图 8 所示的情况,也就是说,它们混合后实部大于其每种组份的介电系数实部是完全有可能的。

对于混合物等效介电系数出现的峰值,可能存在的机制是:当各介质的介电系数相差较大时,两种介质分子之间强烈的相互作用产生更大偶极矩并使得混合物等效介电系数得到增强。

## 4 结论

近年来,微波化学研究中发现了混合物等效介电系数实部大于其中任意一种组份介电系数实部的特性,这些特性有悖 Clausius-Mossotti、Onsager 和 Kirkwood 公式等传统理论。为了对这一新特性进行合理的解释,本文利用微扰法测量 2.45GHz 微波频率下有机二元体系的等效介电系数和混合物等效介电系数。测量结果显示:在二元混合体系中,等效介电系数实部接近而虚部相差较大(或虚部接近而实部相差较大)时,介质混合物的等效介电系数的实部(或虚部)会出现大于其中任何一种组份的介电系数实部(或虚部)的峰值。将混合物等效介电系数的变化规律与对称的 Bruggeman 理论分析结果的对比,可以看出对称 Bruggeman 理论分析结果与实验规律比较吻合。从而对这一介电系数新特性进行了合理的解释。

## 参考文献:

- [1] 金钦汉, 戴树珊, 黄卡玛. 微波化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001. 3-46
- [2] K M Huang et al Measurement computation of effective permittivity of dilute solution in saponification reaction [J]. IEEE Transaction on Microwave Theory and Techniques 2003, 51(10): 2106-2112
- [3] Xiaqing Yang Kama Huang The empirical formula for calculating the complex effective permittivity of an aqueous electrolyte solution at microwave frequency [J]. IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing 2005, 43(2): 315-320
- [4] Kama Huang Xiaqing Yang The empirical formula for calculating the effective permittivity of chemical reaction in dilute solution [A]. International Symposium on Microwave Science and Its Application to Related Fields [C]. Takamatsu, Japan 2004 185-192
- [5] Jianfeng Lou Effective dielectric properties of solvent mixtures at microwave frequencies [J]. J Phys Chem A, 1997, 101: 5362-5268
- [6] Ari Sihvola Electromagnetic Mixing Formulas and Applications [M]. Padstow: The Institution of Electrical Engineers 1999
- [7] SHENG P. Introduction to Wave Scattering Localization and Mesoscopic Phenomena [M]. San Diego: Academic Press 1995
- [8] Constantino Grosse, Vladimir Nikolaevich Shilov. Calculation of the static permittivity of suspensions from the stored energy [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, 193: 178-182
- [9] A K Lyashchenko Concentration transition from water-electrolyte to electrolyte-water solvents and ionic clusters in solutions [J]. Journal of Molecular Liquids 2001, 91: 21-31
- [10] C J F Böttcher P Bordewijk. Theory of Electric Polarization [M]. USA: New York Elsevier Scientific Publishing Company, 1978
- [11] 黄卡玛, 凌小平, 杨晓庆, 赵翔. 微波频率下乙酸乙酯皂化反应等效介电系数的实验研究 [J]. 电子学报, 2004, 32(5): 833-835
- Huang Kama Ling Xiao-ping Yang Xiao-qing Zhao Xiang Experimental study on the effective permittivity of the  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  saponification reaction at microwave frequency [J]. Acta Electronica Sinica 2004, 32(5): 833-835 (in Chinese)
- [12] 林为干. 微波理论与技术 [M]. 北京: 科学出版社, 1979 477-484
- [13] 梁昌洪, 谢拥军. 谐振腔法测量复介电常数样品的精确变分分析 [J]. 电子科学学刊, 1993, 15(1): 33-37
- Liang Changhong Xie Yongjun An accurate variational analysis for measurement of the complex dielectric constant of a sample rod inserted in a resonant cavity [J]. Journal of Electronics and Information Technology 1993, 15(1): 33-37 (in Chinese)
- [14] 董树义. 微波测量 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1991. 327-330

## 作者简介:



华伟男, 1967年8月生于河南平顶山, 1997年获得四川大学电子学理学硕士学位。目前在四川大学电子信息学院攻读生物医学工程博士学位。主要研究方向为微波化学、微波测量和微波生物医学等方面。

E-mail: hwaueil68@163.com



包建军男, 1970年8月生于四川德阳。四川大学高分子材料科学与工程国家重点实验室副研究员。目前的研究方向包括微波化学、功能高分子合成和聚合物改性。