АКУСТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, 2002, том 48, № 4, с. 499–503

УДК 534.22+532.62

АКУСТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБИРОВАННЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

© 2002 г. Г. Б. Доржин, И. Г. Симаков

Отдел физических проблем БНЦ СО РАН
670047 Улан-Удэ, Сахьяновой 6
E-mail:lmf@pres.bsc.buryatia.ru

Поступила в редакцию 27.11.2000 г.

С помощью интерференционного метода измерения малых изменений скорости и затухания поверхностных акустических волн исследованы слои воды, адсорбированной на поверхности кристалла ниобата лития, толщиной 0–15 нм. В диапазоне частот 40–400 МГц измерена частотная зависимость относительного изменения скорости поверхностных акустических волн при адсорбции водяных паров. Акустическими методами экспериментально оценена частотная зависимость диэлектрической проницаемости и частота дипольной релаксации адсорбированной воды, зависимость толщины адсорбционного слоя от давления паров воды в окружающей среде. Предложено простое выражение для расчета дисперсии скорости поверхностных акустических волн в твердых телах, нагруженных тонким слоем жидкости.

Под действием поля поверхностных сил в жидкости на поверхности твердого тела образуется тонкий слой со структурой и свойствами, отличающимися от структуры и свойств объемной жидкой фазы [1–4]. Слоями с измененной структурой являются тонкие жидкие прослойки, а также смачивающие и адсорбционные пленки жидкостей [3]. Структурирующее воздействие поля поверхностных сил наиболее заметно проявляется при взаимодействии лиофильных твердых поверхностей с полярными жидкостями [2, 3].

Во влажной среде на поверхности твердого тела формируется слой адсорбированной воды, толщина которого зависит от степени влажности среды и свойств поверхности. Изменения структуры в слое адсорбированной воды связаны с перестройкой системы водородных связей, с возникновением упорядоченной ориентационной структуры, различной вблизи гидрофильных и гидрофобных поверхностей. Структурные трансформации проявляются в изменении числа и энергии водородных связей между молекулами, в изменении вращательной и трансляционной подвижности, в изменении вязкости и плотности воды [1]. Вблизи гидрофильной поверхности плотность воды обычно повышена, диполи молекул воды ориентированы преимущественно перпендикулярно поверхности и подвижность молекул ниже объемной. Чувствительные к изменению структуры физические свойства адсорбированной воды зависят от толщины слоя и отличаются от свойств объемной воды [1–3]. Целью настоящей работы является акустическое исследование адсорбированных слоев воды на поверхности кристалла ниобата лития, демонстрация возможности изучения свойств жидкости в слое на основе анализа возмущений поверхностных волн.

Анализ взаимодействия поверхностных акустических волн (ПАВ) с жидкостью в слоистой системе заключается в решении системы уравнений, состоящей из уравнений движения и электростатики, совместно с уравнениями для пьезоэлектрических сред и учетом граничных условий. Анализ полученной численными методами кривой дисперсии скорости ПАВ показал [5], что при малых значениях толщины слоя изменение скорости имеет линейный характер и может быть аппроксимировано зависимостью ($\Delta V/V \approx 0.4h/\lambda$). Предположим, что влияние слоя жидкости на относительное изменение скорости ПАВ при распространении ПАВ в системе жидкий слой – твердое полупространство и при условии малости толщины слоя ($h \ll \lambda$), сводится к возмущениям механических и электрических граничных условий:

$$-\frac{\Delta V}{V} = (A + B)\frac{h}{\lambda}, \qquad (1)$$

где $\Delta V = V - V_0$; V_0 и V – скорости ПАВ на свободной и нагруженной слоем поверхности; h – толщина жидкого слоя; λ – длина поверхностной волны.

Коэффициент A соответствует дисперсии скорости ПАВ в результате механического воздействия слоя жидкости. Он получен из дисперсионного уравнения для системы изотропное твердое полупространство – жидкий слой [6] и связывает

Таблица

Δp, атм	$\Delta\rho/\rho_f$, %	$\Delta K/K$, %	$\Delta V/V_f$, %	δ, %
112	0.5	3.14	1.35	0.09
232	1.0	6.43	2.87	0.16
360	1.5	9.55	4.36	0.23
497	2.0	12.8	6.05	0.28

параметры поверхностных волн с акустическими импедансами твердого тела и жидкости:

$$A = \frac{\rho_f V_f}{\rho_s V_s}\mathrm{tg}Q, \qquad (2)$$

где ρ_f и ρ_s – плотность жидкости и твердого тела, соответственно; $Q = \arccos(V_f/V_s)$ – угол, под которым звуковые волны распространяются в жидкости [7]; V_f – скорость звука в жидкости; V_s – скорость поверхностной волны.

Коэффициент B выводится с использованием импедансного метода [8] из условия равенства эффективных диэлектрических проницаемостей слоя жидкости и пьезоэлектрика на границе. Он связывает коэффициент электромеханической связи пьезоэлектрика k, диэлектрические характеристики среды, жидкости в слое и пьезоэлектрика со скоростью ПАВ:

$$B = \frac{\pi k^2 \varepsilon_p}{(\varepsilon_p + \varepsilon_0)^2}\frac{\varepsilon_f^2 - \varepsilon_0^2}{\varepsilon_f}, \qquad (3)$$

где ε_p, ε_f, ε_0 – относительные диэлектрические проницаемости, соответственно, пьезоэлектрика, жидкости и воздуха (вакуума). Диэлектрическая проницаемость воздуха $\varepsilon_0 \approx 1$, кроме того, диэлектрическая проницаемость воды $\varepsilon_f \gg \varepsilon_0$, поэтому выражение (3) можно записать в более простом виде [5]:

$$B = \frac{\pi k^2 \varepsilon_P \varepsilon_f}{(\varepsilon_P + 1)^2}. \qquad (4)$$

Отличие точного значения изменения скорости ПАВ в зависимости от нормализованной толщины слоя h/λ, найденного численно из решения системы уравнений для слоистой структуры (вода – ниобат лития), и приближенного значения, вычисленного по уравнению (1), не превышает 0.01% при $h/\lambda \le 0.02$. Толщина слоя адсорбированной воды обычно меньше 35 нм [3], на частотах ПАВ ниже 1 ГГц h/λ остается меньше 0.01. Поэтому уравнение (1) может быть использовано при изучении как тонких слоев воды с объемными свойствами, так и слоев адсорбированной воды.

Влияние поля поверхностных сил на адсорбированную воду аналогично действию давления на объемную воду, также увеличивает плотность и модуль объемной упругости. В то же время за счет перераспределения свободной и структурированной воды поле поверхностных сил приводит к уменьшению плотности воды и подвижности ее молекул. В этом проявляется отличие влияния поверхностных сил от воздействия давления, которое разрушает структуру объемной воды [9], уплотняет ее и увеличивает трансляционную и ориентационную подвижность молекул. Процесс упорядочения (следовательно, разрыхления) в граничной воде одновременно сопровождается общим уменьшением межмолекулярных расстояний. Видимо поэтому не удалось экспериментально определить изменение плотности в тонких прослойках воды между гидрофильными (толщиной от 5 до 30 нм) и гидрофобными (толщиной 4–5 нм) поверхностями слюды [1]. Согласно оценкам авторов [3] отличие плотности воды в абсорбированном слое от плотности в объеме не превышает 1%, значение коэффициента A практически не зависит от величины скорости звука в воде. Поэтому в расчетах были использованы табличные значения плотности воды в объеме и соответствующая скорость звука (при 20°C и p = 1 атм – ρ_f = 998.2 кг/м^3, V_f = 1483 м/с)

В результате использования табличных значений параметров воды вместо значений, измененных под воздействием поля поверхностных сил, аналогичных влиянию давления, при определении коэффициента ($A + B$) возникает погрешность $\delta = (A - A_0)/(A + B)$. Эту погрешность можно оценить, используя зависимость от давления плотности воды $\rho_f(p)$, ее модуля объемной упругости $K(p)$ и скорости звука $V_f(p)$. Численные расчеты показали (таблица), что при увеличении под воздействием давления плотности воды от 0 до 2%, увеличение модуля объемной упругости и скорости звука составляет соответственно 0–12.8% и 0–6.05%. Погрешность определения коэффициента ($A + B$) монотонно увеличивается от 0 до 0.28%. Это свидетельствует о незначительном влиянии вариаций акустических параметров воды на величину коэффициента A. В таблице $\Delta p = (p - 1)$ атм; $\Delta i = i(p) - i_0$, где i соответствует ρ_f, K, V_f. При 20°C и атмосферном давлении $A = 0.19468$, $B = 0.21684$.

Необходимо отметить, что в случае увеличения плотности воды и роста скорости звука коэффициент A возрастает, а коэффициент B при изменении диэлектрической нагрузки только уменьшается, поскольку диэлектрическая проницаемость граничной воды, измеренная на одинаковой частоте в диапазоне (0.1–10) МГц, обычно меньше чем у объемной воды [3]. Уменьшение коэффициента A, без изменения плотности ρ_f, возможно лишь при значительном увеличении скорости звука в воде, т.е. в области высоких частот, при которых про-

являются ее акустические релаксационные свойства [10].

Для исследования аномальных свойств тонких слоев необходимы высокочувствительные методы измерения акустических параметров жидкостей [11, 12]. В эксперименте использована модификация метода измерения малых изменений скорости и затухания ПАВ [12]. Метод основан на интерференции излучаемых в импульсном режиме двумя преобразователями противофазных поверхностных волн. Сигнал нарушения баланса фаз или амплитуд (например, в результате адсорбции) регистрируется третьим преобразователем. Чувствительность метода при измерении относительных изменений скорости ПАВ составляет 10^{-7}–10^{-8}, чувствительность измерения изменений амплитуды составляет 10^{-3}–10^{-4} дБ.

Кристалл ниобата лития с оптически полированной рабочей поверхностью YZ-среза, предварительно очищался в тлеющем разряде и помещался над поверхностью дважды дистиллированной воды, в замкнутый термостатированный объем. Необходимое давление паров воды задавалось и контролировалось с точностью 0.1%. Адсорбция паров происходила на рабочую поверхность кристалла. Диапазон частот ПАВ: 40–400 МГц.

В случае нормальной дисперсии из уравнения (1) следует линейная зависимость относительного изменения скорости ПАВ от толщины слоя жидкости. Как известно, толщина слоя адсорбированной на поверхности твердого тела воды при постоянной температуре зависит от давления паров в окружающей среде. На рис. 1 представлены экспериментальные кривые зависимости относительного изменения скорости ПАВ от относительного давления паров (p/p_s изменяется от 0 до 1). При насыщенном давлении паров ($p = p_s$) результаты измерения плохо воспроизводимы из-за интенсивного образования капель. Как видно, во влажной среде скорость ПАВ уменьшается. Изменение скорости ПАВ от давления паров носит нелинейный характер и растет с увеличением частоты.

Характер кривых свидетельствует о нелинейной зависимости толщины адсорбционного слоя и вероятной зависимости коэффициента $(A + B)$ от давления паров, а также о возможной зависимости параметров адсорбированной воды (ρ_f, V_f, ε_f) от толщины слоя. Необходимо отметить, что кривая *2* (рис. 1, $f_2 > f_1$) не может быть построена простым увеличением значений кривой *1* в f_2/f_1 раз, что указывает на вероятную зависимость параметров ПАВ, следовательно, и коэффициента $(A + B)$ уравнения (1), от частоты.

При фиксированной толщине адсорбционного слоя, которая задается постоянным давлением паров и температурой, в случае нормальной дисперсии из уравнения (1) также следует линейная

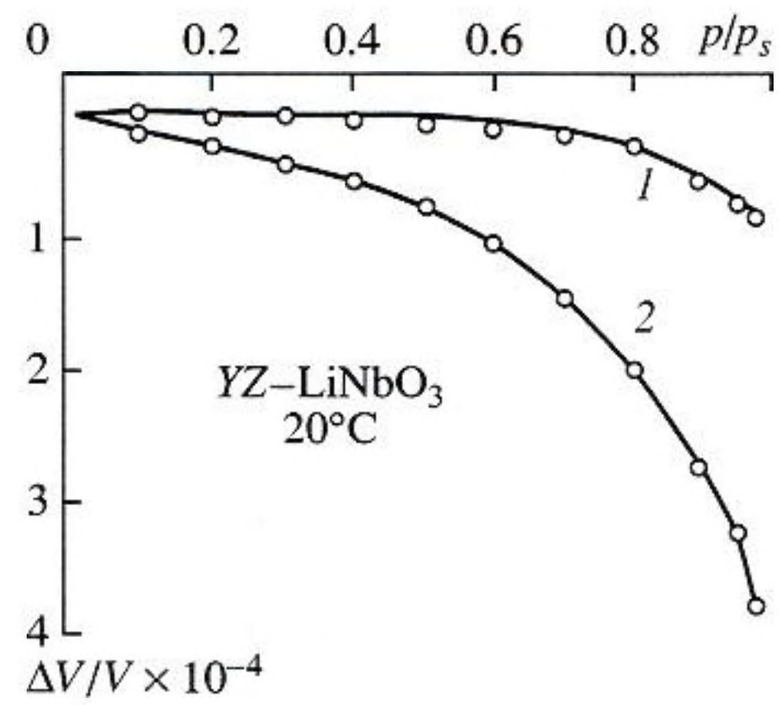

Рис. 1. Зависимость относительного изменения скорости ПАВ от относительного давления паров воды при частотах ПАВ: *1* – 43 МГц, *2* – 388 МГц.

зависимость относительного изменения скорости ПАВ от частоты. На рис. 2 показана экспериментальная частотная зависимость относительного изменения скорости ПАВ в слое адсорбированной на поверхности ниобата лития воды при постоянном давлении паров $p/p_s = 0.98$ (кривая *1*). Нелинейный характер экспериментальной кривой *1*, в отличие от расчетных кривых *2* и *3*, также свидетельствует о частотной зависимости коэффициента $(A + B)$. Кривая *2* соответствует зависимости (1) при $\varepsilon_f = \varepsilon_\infty$, кривая *3* при $\varepsilon_f = \varepsilon_s$, где ε_s и ε_∞ – статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости жидкости. Для воды при 20°C приняты $\varepsilon_s = 80$, $\varepsilon_\infty = 5.2$. Следовательно, в адсорбированном слое жидкости с модифицированной в отличие от объемной жидкости структурой наблюдается нарушение линейной дисперсии скорости ПАВ.

Нарушение линейной дисперсии скорости ПАВ возможно при проявлении частотной зави-

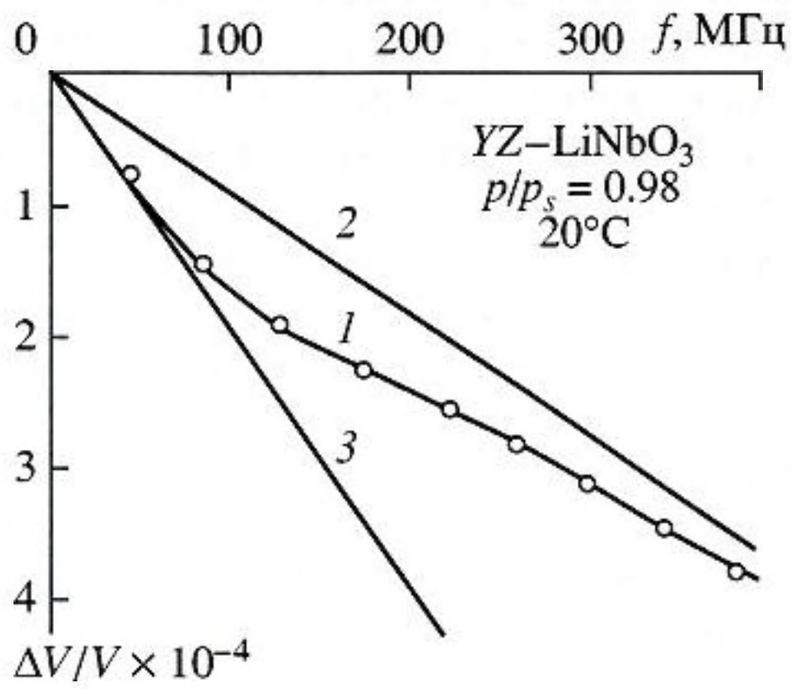

Рис. 2. Частотная зависимость изменения скорости ПАВ при фиксированном давлении паров. *1* – эксперимент, *2*, *3* – расчетные зависимости по уравнению (1) при $\varepsilon_f = 5.2$ (2), $\varepsilon_f = 80$ (3).

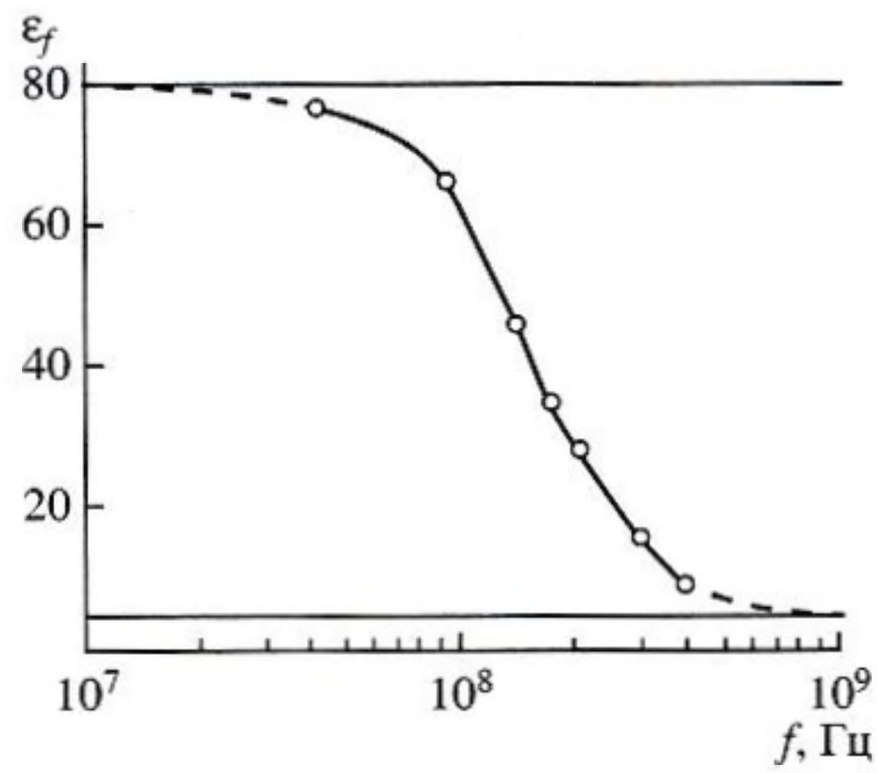

Рис. 3. Зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды от частоты ПАВ. Пунктиром обозначены участки расчетной кривой вне частотного диапазона ПАВ.

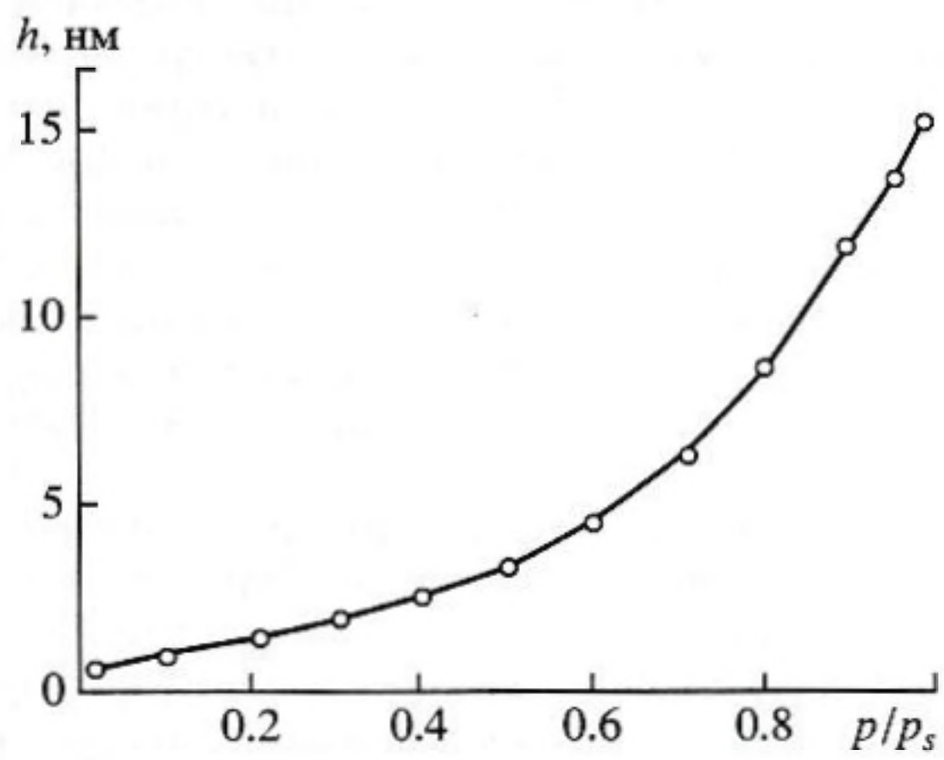

Рис. 4. Зависимость толщины адсорбционного слоя воды от относительного давления паров воды.

симости параметров жидкости, входящих в коэффициенты A и B. При фиксированной толщине слоя зависимым от частоты параметром может быть скорость звука в жидкости. Это справедливо в области частот вязкоупругой релаксации. В тоже время в области частот дипольной релаксации зависимым от частоты параметром жидкости может быть ее диэлектрическая проницаемость. Процессы диэлектрической и вязкоупругой релаксации взаимосвязаны в той мере, в какой уместна аналогия между вращательным и трансляционным движением, они характеризуются соответствующими временами релаксации (в маловязких жидкостях – порядка 10^{-10} с). В адсорбированном слое воды уменьшение вращательной и трансляционной подвижности может привести к значительному увеличению времени диэлектрической и вязкоупругой релаксации [1]. Однако, согласно [10], в структурированных жидкостях процесс структурной релаксации является промежуточным этапом процесса диэлектрической релаксации, определяющим ее скорость, поэтому время диэлектрической релаксации значительно больше времени релаксации модуля объемной упругости жидкости, значит, и времени релаксации ее скорости. Следовательно, область частот дипольной релаксации находится ниже области частот вязкоупругой релаксации и поэтому, при фиксированной толщине слоя, наиболее вероятным зависимым от частоты параметром является диэлектрическая проницаемость жидкости.

Необходимо заметить, что из акустических измерений можно оценить вязкоупругие параметры тонкого слоя воды, если воспользоваться методикой разработанной авторами [4, 13]. Для этого нужно проводить измерения $\Delta V/V$ для разных, в пределах одной плоскости подложки, направлений распространения ПАВ с одним и тем же адсорбционным слоем на пути распространения волны. Зная характеристики ПАВ в каждом направлении распространения и измеряя соответствующие значения $\Delta V/V$, получим систему линейных уравнений, решение которой однозначно.

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости адсорбированной воды показана на рис. 3. Характер зависимости указывает на наличие релаксационного процесса со временем релаксации $\tau \sim 10^{-8}$ с. Ближайшим по времени релаксационным процессом в объемной воде (10^{-10} с) является диэлектрической дипольная релаксация (релаксация Дебая). Дисперсия диэлектрической проницаемости при дипольной релаксации определяется известным выражением:

$$\varepsilon_f - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2}, \qquad (5)$$

где ω – круговая частота. Кривая на рис. 3 вычислена из выражения (5) при $\tau \approx 2 \times 10^{-8}$ с, $\varepsilon_s = 80$, $\varepsilon_\infty = 5.2$. Точками отмечены значения диэлектрической проницаемости, рассчитанные с использованием выражений (1)–(4) из результатов экспериментального измерения $\Delta V/V$ для частот 40–400 МГц.

С учетом обнаруженной аномальной дисперсии ПАВ по уравнению (1) построен график зависимости толщины адсорбционного слоя от влажности (рис. 4). Как видно, толщина слоя растет нелинейно с ростом влажности среды. При увеличении давления паров от 0 до p_s кривая зависимости $h = f(p/p_s)$ должна приближаться асимптотически к оси насыщения ($p = p_s$), т.е. толщина адсорбционного слоя должна увеличиваться неограниченно. Однако, как видно из рис. 4, при влажности 100% толщина слоя адсорбированной на поверхности ниобата лития воды имеет конечную величину $h_0 \cong 17$ нм. Вероятной причиной

этого является изменение структуры жидкости в слое под действием поля поверхностных сил, которое проявляется в отличии давления насыщающих паров над поверхностью адсорбированной воды от давления паров над поверхностью объемной воды.

Необходимо отметить, что при уменьшении толщины слоя и температуры наблюдается изменение вязкоупругих и диэлектрических свойств адсорбированной воды. Например, изменение диэлектрической проницаемости проявляется в возрастании времени дипольной релаксации.

Таким образом, проведенные исследования дисперсии скорости ПАВ в тонких слоях воды показали, что в адсорбированной воде дисперсионная зависимость имеет нелинейный характер, определяемый зависимостью толщины слоя от степени влажности. Частотные измерения при постоянной толщине позволили обнаружить дисперсию диэлектрической проницаемости, обусловленную дипольной релаксацией. Существенное увеличение времени дипольной релаксации вызвано изменением структуры воды в слое, под влиянием поля поверхностных сил кристалла. Предложенное в работе простое выражение для определения скорости ПАВ в твердых телах, нагруженных тонким слоем жидкости, а также метод измерения малых изменений затухания и скорости позволяют оценивать изменения акустических и диэлектрических параметров жидкостей. Данная методика открывает новые возможности исследования релаксационных процессов в тонких слоях воды, дополнительные возможности изучения объемных свойств жидкостей, слоистых структур и может быть применена для исследования тонких слоев других жидкостей. Кроме того особенности дисперсии скорости ПАВ следует учитывать при разработке и проектировании ПАВ-устройств, работающих в условиях воздействия влаги и в диапазоне частот, совпадающем с диапазоном диэлектрической релаксации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чураев Н.В.* Тонкие слои жидкостей // Коллоид. журн. 1996. Т. 58. № 6. С. 725–737.
2. *Чураев Н.В.* Развитие исследований поверхностных сил // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 5. С. 581–589.
3. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985, 398 с.
4. *Анисимкин В.И., Максимов С.А., Калиендо Ч., Верона Э.* Адсорбция водяных паров на кварце, палладии и сплаве палладия с никелем // Поверхность. 1998. № 3. С. 73–78.
5. *Симаков И.Г., Доржин Г.Б.* // Поверхностные акустические волны в многофазной системе // Динамика сплошной среды / Акустика неоднородных сред / Новосибирск: Институт гидродинамики СО РАН. В. 115, 1999. С. 132–135.
6. *Викторов И.А.* Звуковые поверхностные волны в твердых телах. М.: Наука, 1981, 288 с.
7. *Арапов А.В., Гончаров В.С., Фридман Ю.М., Яковкин И.Б.* // Распространение поверхностных акустических вытекающих волн в слоистых системах // Акуст. журн. 1985. Т. 31. № 2. С. 145–150.
8. *Бирюков С.В., Гуляев Ю.В., Крылов В.В., Плесский В.П.* Поверхностные акустические волны в неоднородных средах. М.: Наука, 1991, 416 с.
9. *Зацепина Г.Н.* Физические свойства и структура воды. М.: Изд-во МГУ, 1998, 184 с.
10. *Литовиц Т., Дэвис К.* Структурная и сдвиговая релаксация в жидкостях // Физическая акустика. Т. 2. Ч. А. / Под ред. У. Мэзона. М.: Мир, 1968. С. 298–370.
11. *Lautscham K., Wente F., Schrader and Kaatze U.* Hugh resolution and small volume automatic ultrasonic velocimeter for liquids // Meas. Sci. Technol. 2000. № 10. P. 1432–1439.
12. *Dorjin G.B., Simakov I.G., Bazarov V.D.* Acoustoelictronic method of investigation and control of surface processes // The ISSWAS Proc. Novosibirsk. 1986. V. 2. P. 335–339.
13. *Анисимкин В.И., Гуляев Ю.В., Анисимкин И.В.* Метод поверхностных акустических волн: новые аналитические возможности // Поверхность. 2000. № 8. С. 3–9.

Acoustic Study of Adsorbed Liquid Layers

G. B. Dorzhin and I. G. Simakov

Department of Physical Problems, Buryat Scientific Center, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, ul. Sakh'yanovoi 6, Ulan-Ude, 670047 Russia

e-mail: lmf@pres.bsc.buryatia.ru

Abstract—Interference measurements of small variations in the velocity and attenuation of surface acoustic waves (SAWs) are used to investigate water layers up to 15 nm thick adsorbed on the surface of a lithium niobate crystal. The frequency dependence of the relative variation of the SAW velocity with the adsorption of water vapor is measured in the range from 40 to 400 MHz. Acoustic techniques are used to estimate experimentally the frequency dependence of the dielectric constant of adsorbed water and its dipole relaxation frequency along with the dependence of the adsorption layer thickness on the water vapor pressure in the surrounding medium. A simple expression is proposed for calculating the dispersion of the SAW velocity in a solid loaded with a thin liquid layer.