

マイクロ波領域の誘電緩和で何がわかるか

阪大VBL 天羽優子

誘電緩和とは？

極性分子液体の分極と誘電緩和

 デバイの式の導出

誘電緩和測定の方法

 周波数による測定法の違い

 TDR法について

測定データの処理

 緩和モデルで合わせる

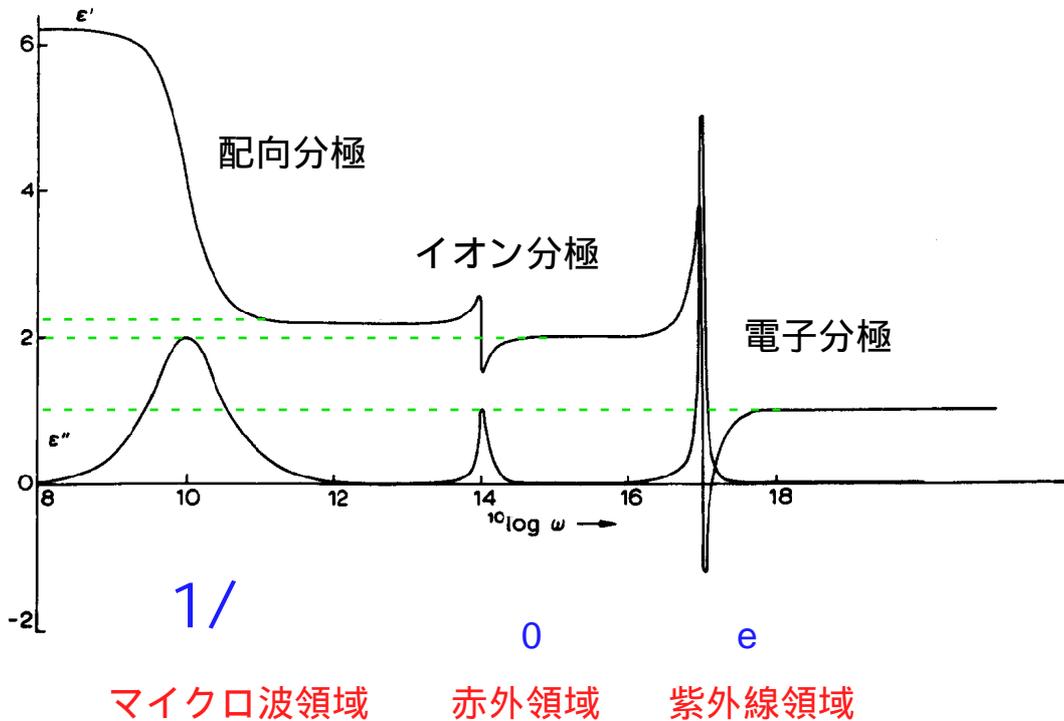
 現実の液体を考える

マイクロ波化学との関連

 加熱条件

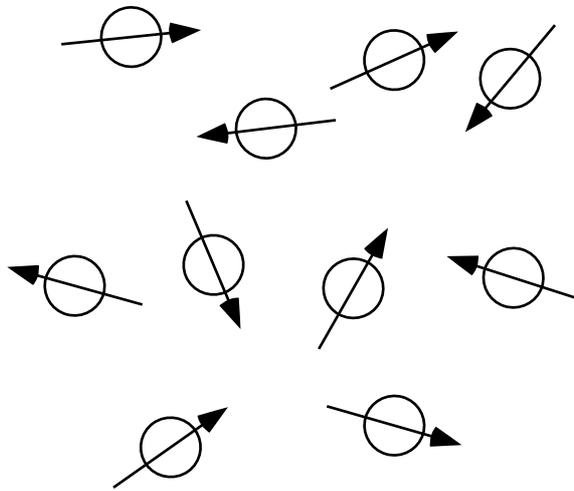
誘電緩和の一般的な話

誘電緩和の模式図

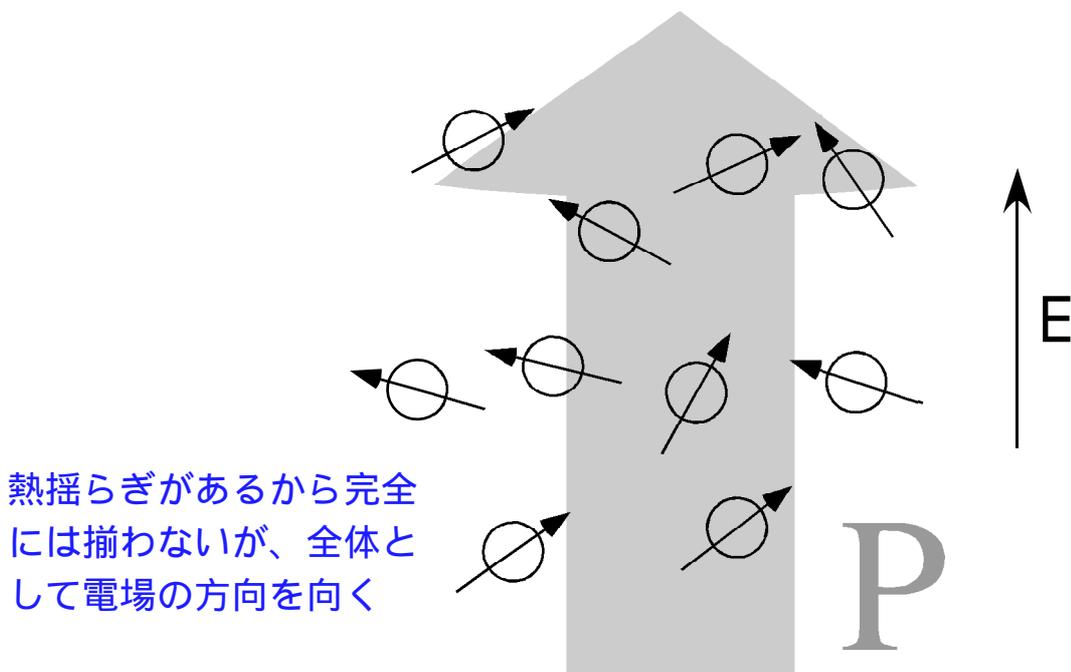


配向分極：双極子の回転
イオン分極：分子の振動
電子分極：電子状態の変化

極性分子液体の分極

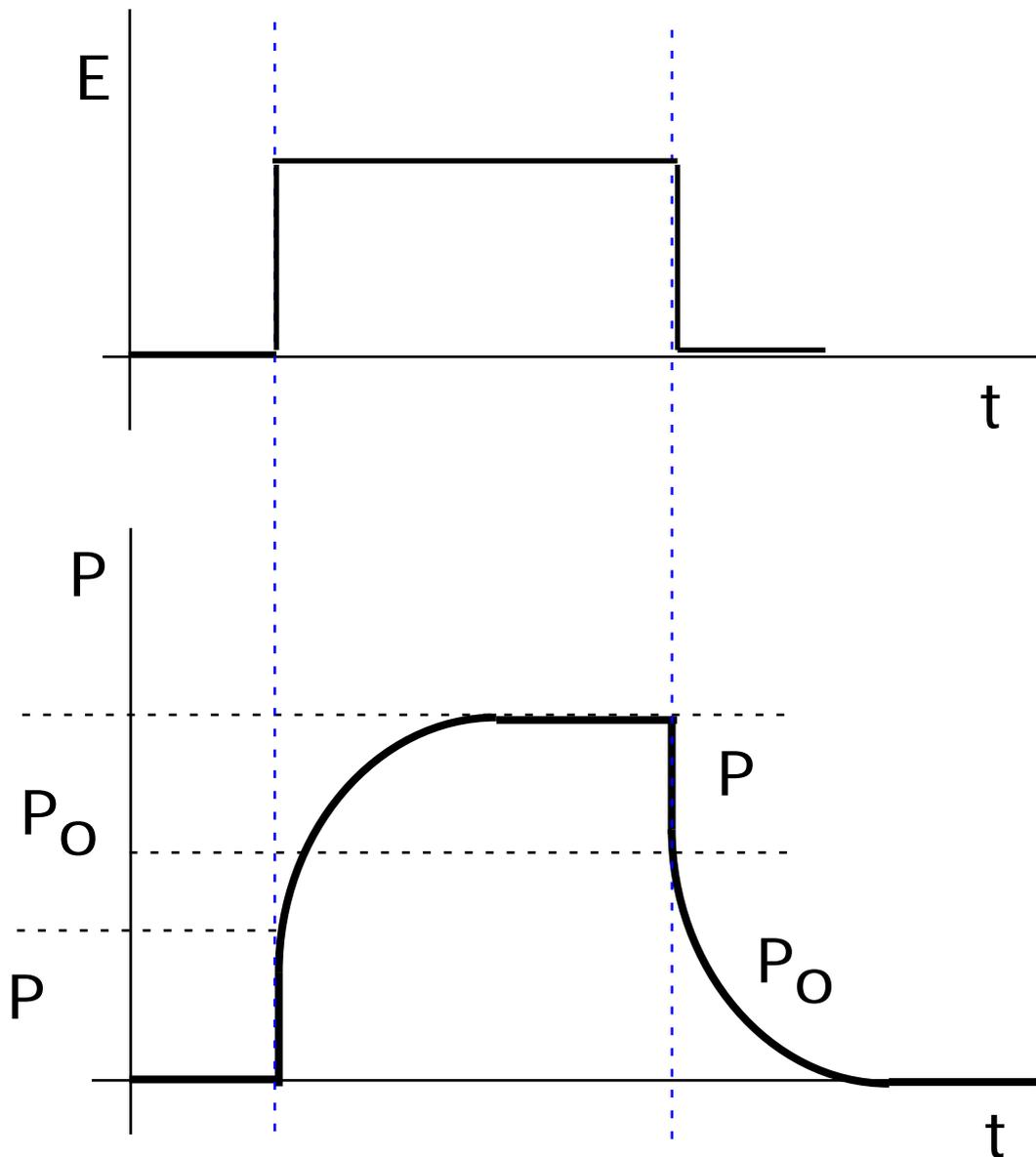


最初はばらばらだった分子に電場をかけると向きがそろってくる



熱揺らぎがあるから完全には揃わないが、全体として電場の方向を向く

電場に対する分極の応答



線型応答では、rise transientと
decay transientは同じ形
指数関数的に変化する

- ・ 配向分極の場合
- ・ P は瞬間に応答するとみなしている

デバイの式の導出

分極に対し、

$$\frac{dP_o(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}P_o(t) \quad (2.12)$$

$$P_o(t) = P_o(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.13)$$

この解に対するstep response function

$$\Phi_P^{or}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.14)$$

pulse response function

$$\phi_P^{or}(t) = -\dot{\Phi}_P^{or}(t) = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.15)$$

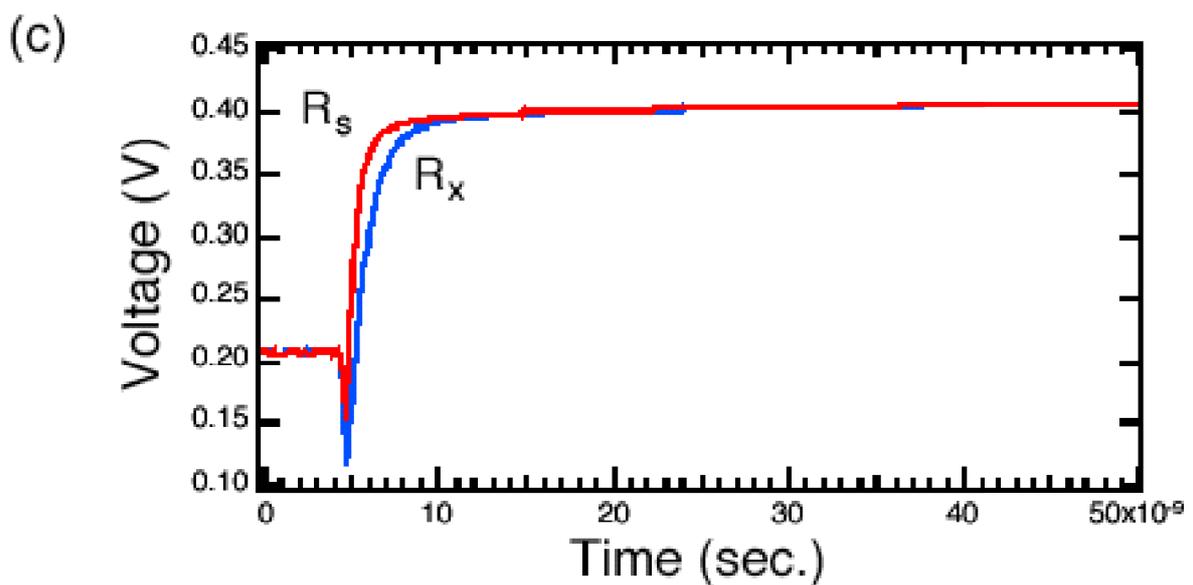
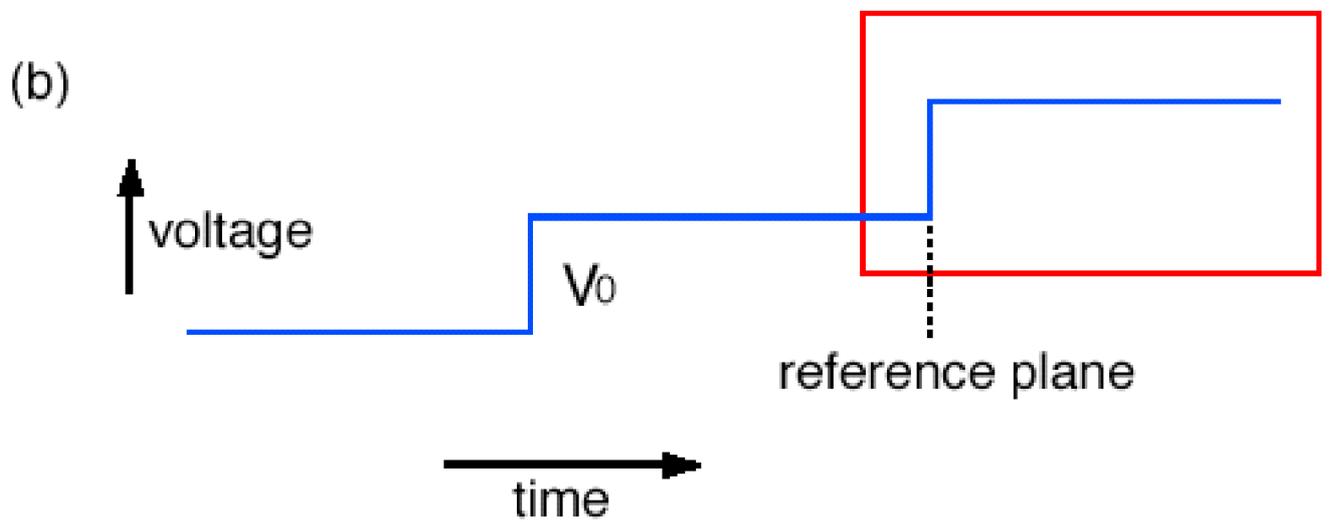
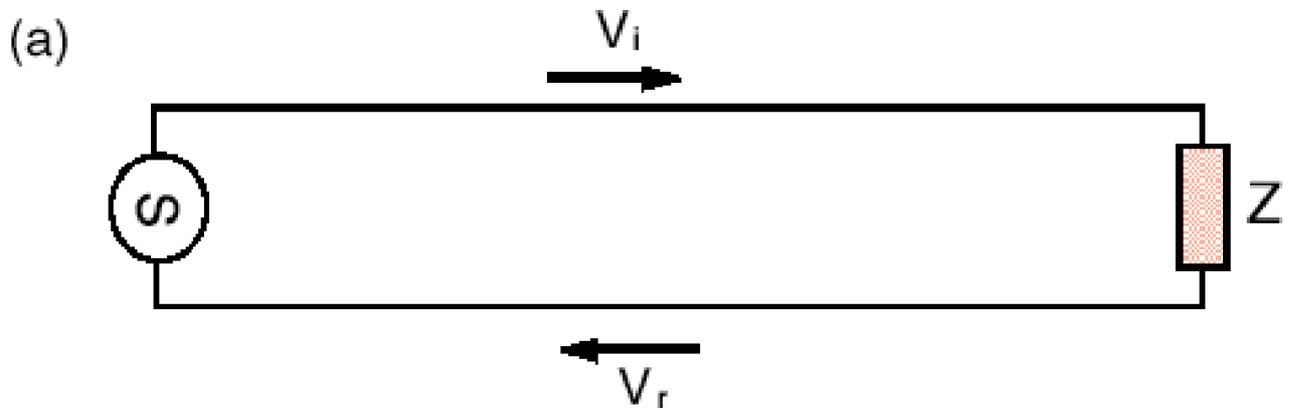
複素誘電率はラプラス変換を使って、

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \frac{1}{\tau} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \phi_P^{or}(t) dt$$

Debyeの式

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$$

Time domain reflectometry (TDR)



TDRの計算式

$\varepsilon_x^*(\omega)$ 未知試料の複素誘電率スペクトル

$\varepsilon_s^*(\omega)$ 標準試料の複素誘電率スペクトル

$$\varepsilon_x^*(\omega) = \frac{1 + \{(cf_s)/[j\omega(\gamma d)\varepsilon_s^*(\omega)]\}\rho f_x}{1 + \{[j\omega(\gamma d)\varepsilon_s^*(\omega)]/(cf_s)\}\rho f_s}$$

$$\rho = \frac{V_s(\omega) - V_x(\omega)}{V_s(\omega) + V_x(\omega)}$$

$$f_i(z) = z_i \cot(z_i), \quad z_i = (\omega d/c)\varepsilon(\omega)^{1/2}$$

d セルの長さ

γd セルの電気長

$V_s(\omega)$ 標準試料の反射波形のフーリエ変換

$V_x(\omega)$ 未知試料の反射波形のフーリエ変換

装置構成例

タイム・ドメインネットワークアナライザ

(HP54121T, Hewlett-Packard)

デジタイジングオシロスコープ(HP54120B)

テストセット(HP54121A)

パーソナルコンピュータ

(Power Macintosh8100, Apple Computer)

インターフェース

(MacAdios488s, GW Instruments, Inc.)

ただし、これはちょっと古い。

最近の製品で組むなら、

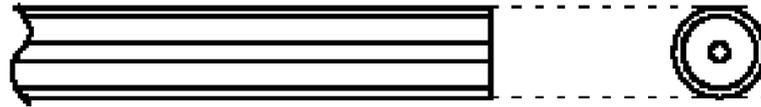
TDR測定できるデジタイジングオシロスコープ

Agilent 86100A

インターフェース

National instruments社(ex. PCI-GPIB)

測定セル



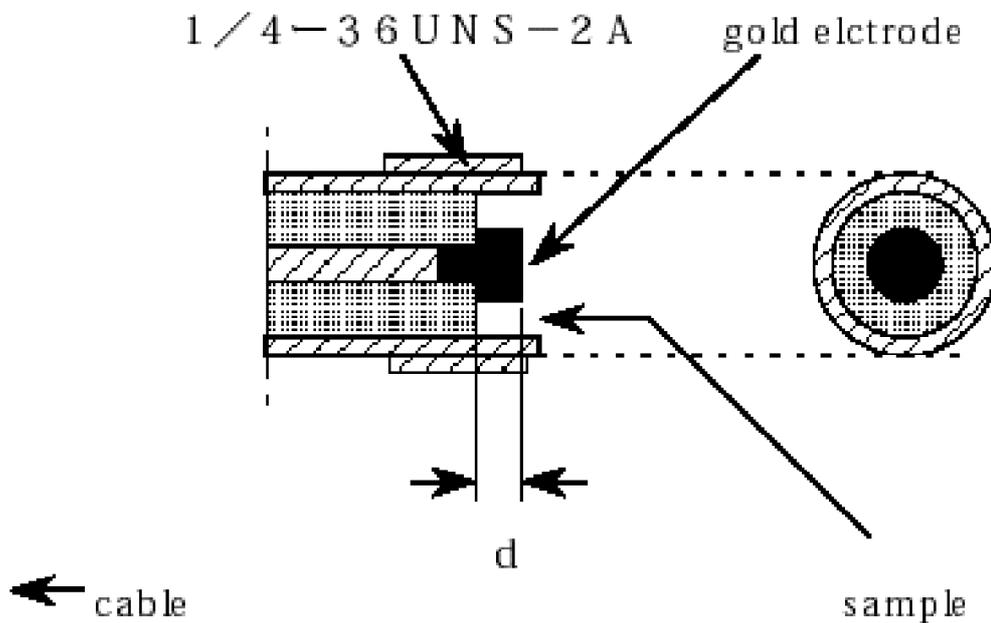
test head

sample

(a) 接触型同軸セル

2.19mm (100MHz以上20GHzまで)

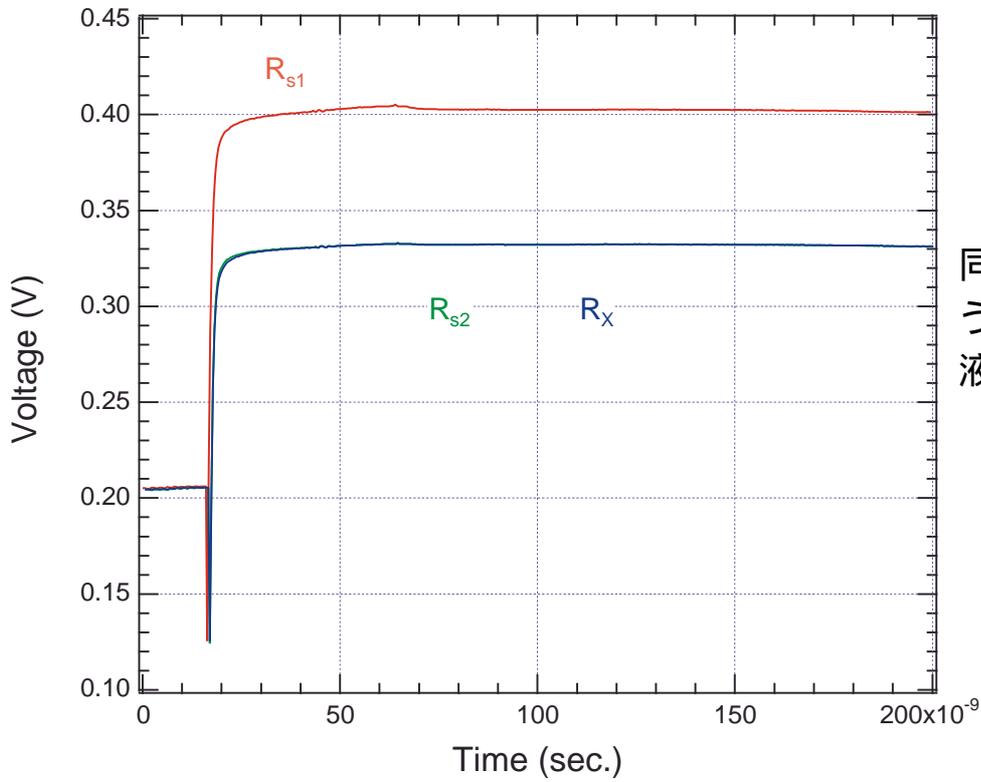
3.56mm (10MHz以上3GHzまで)



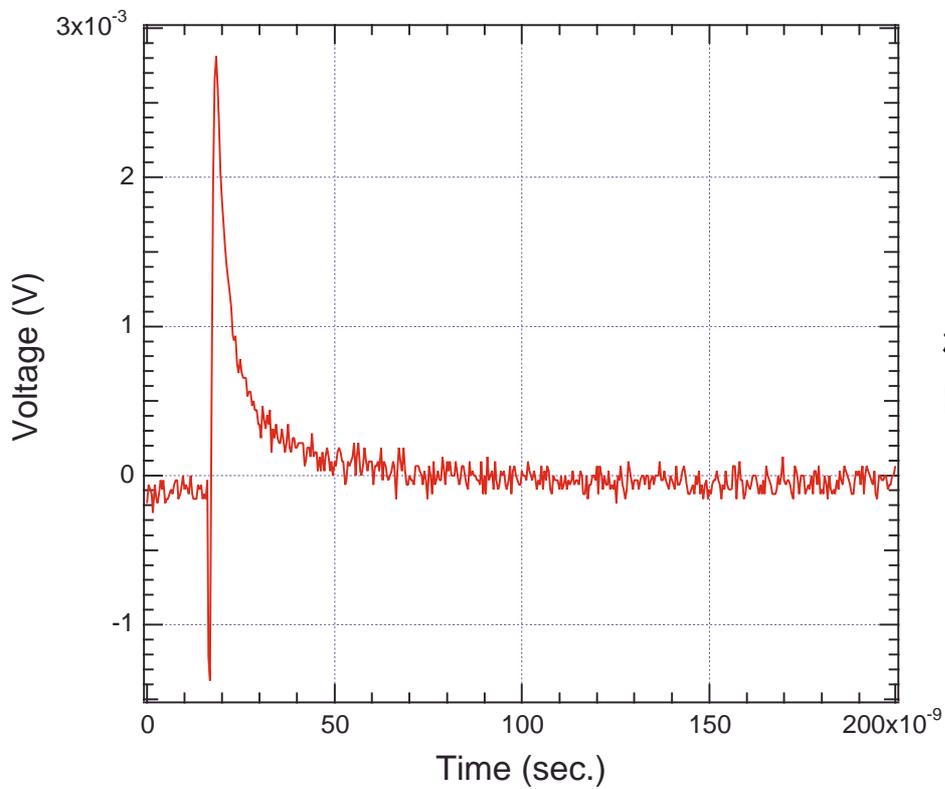
(b) 液体用同軸セル

$d=1.5 \sim 3\text{mm}$ (500KHz)

導電率のある試料の場合



同じ導電率になるように調整したNaCl溶液で補正する



標準試料との差がほぼ0になる

時間領域か周波数領域か？

数学的には同等である

TDR：矩形波を印加する（立ち上がり数十ps,
500kHz）

低周波成分がある

電気化学反応などが進みやすい

ネットワーク測定：

必要な成分の正弦波のみ

反応が進む前に電場が反転するから

反応が進まない。

導電率を持つ試料、電気分解しやすい試料
の測定は周波数領域の方が有利

単一緩和(Debye緩和)からのずれ

液体を測定すると、Debye緩和でスペクトルを再現できないことがある

ex. グリセロール、エチレングリコールなど。

水、エタノール、メタノールは、高周波側で少しだけDebyeからずれる

$$\Phi_P^{or}(t) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

$$\phi_P^{or}(t) = \sum_k \frac{g_k}{\tau_k} \exp\left(-\frac{t}{\tau_k}\right)$$

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_S - \varepsilon_\infty) \sum_k \frac{g_k}{1 + i\omega\tau_k}$$

緩和時間の異なるDebye型緩和にウェイトをつけて足し合わせる

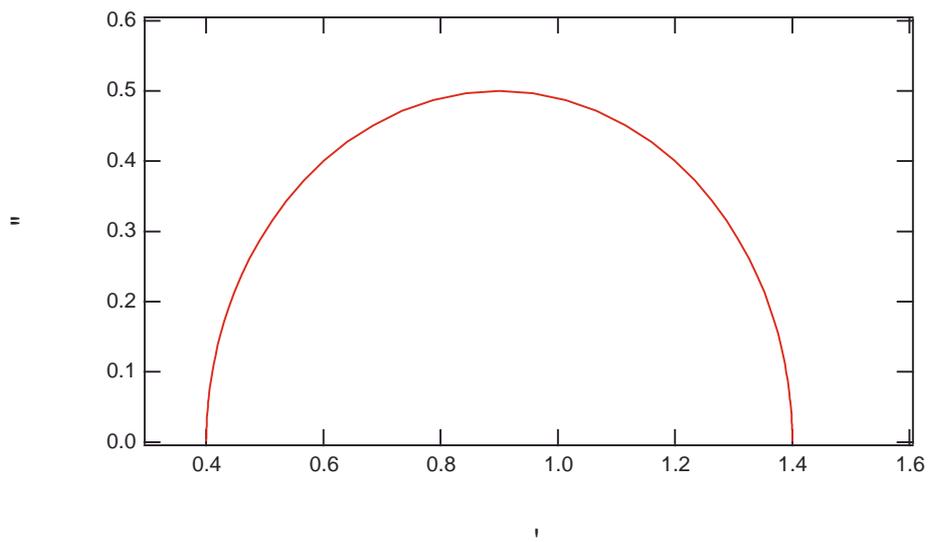
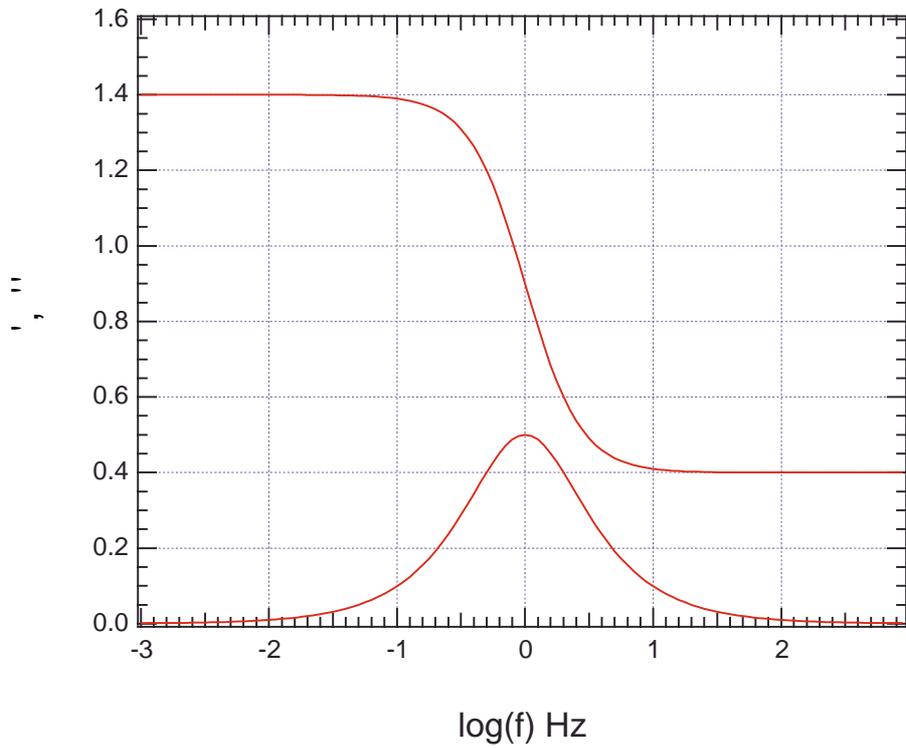
(g_k, τ_k) 個数や値を逆に決めるのは難しい
特に、緩和時間が相互に近い値の場合が難しい
(Debye緩和が広がった形に見える)



Debye型緩和を広げた形になる実験式を使う

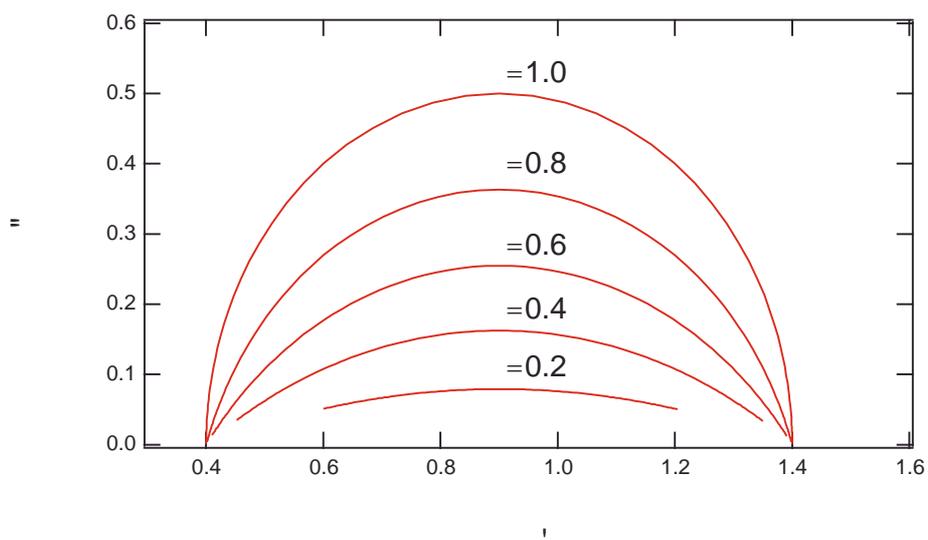
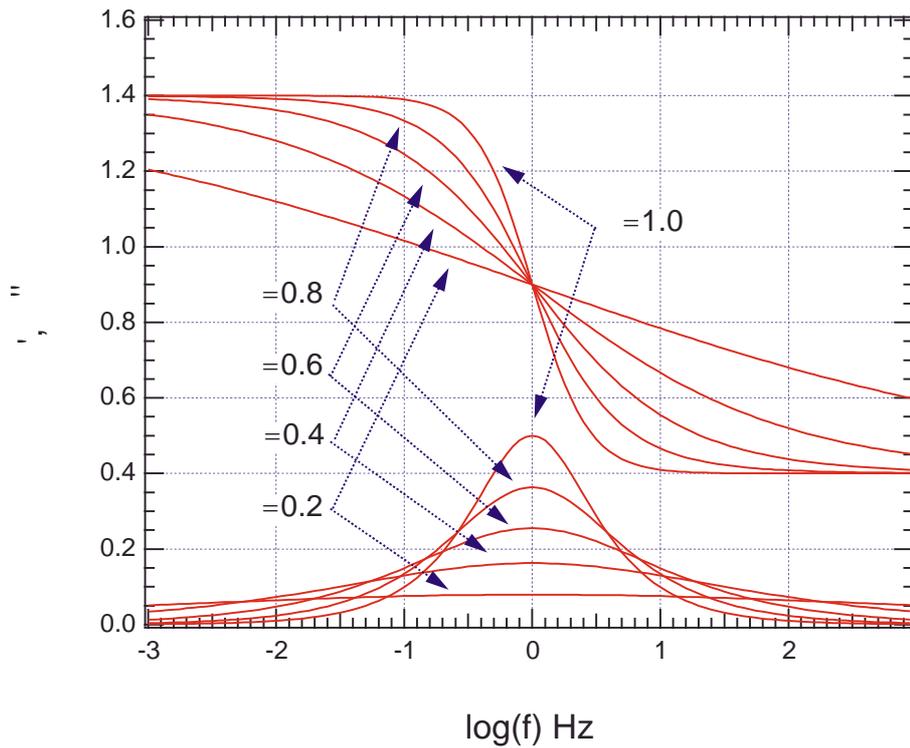
Debye型緩和

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_S - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega T}$$



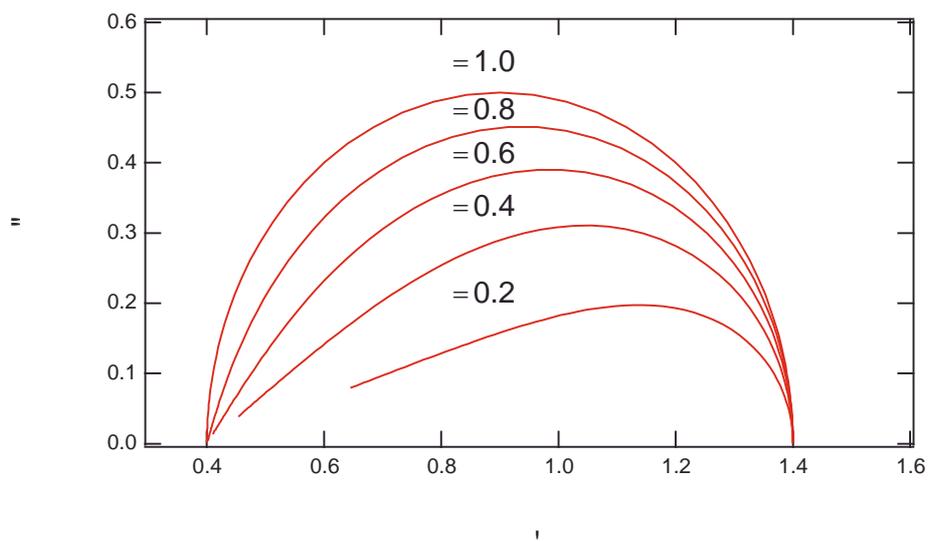
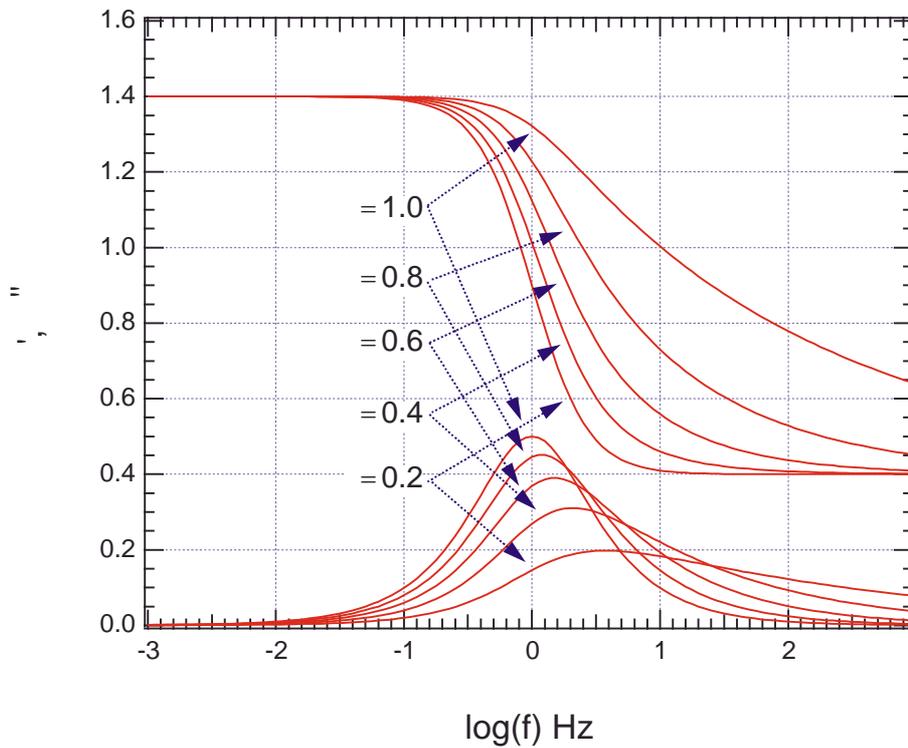
Cole-Cole型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega T)^\beta} \quad 0 < \beta \leq 1$$



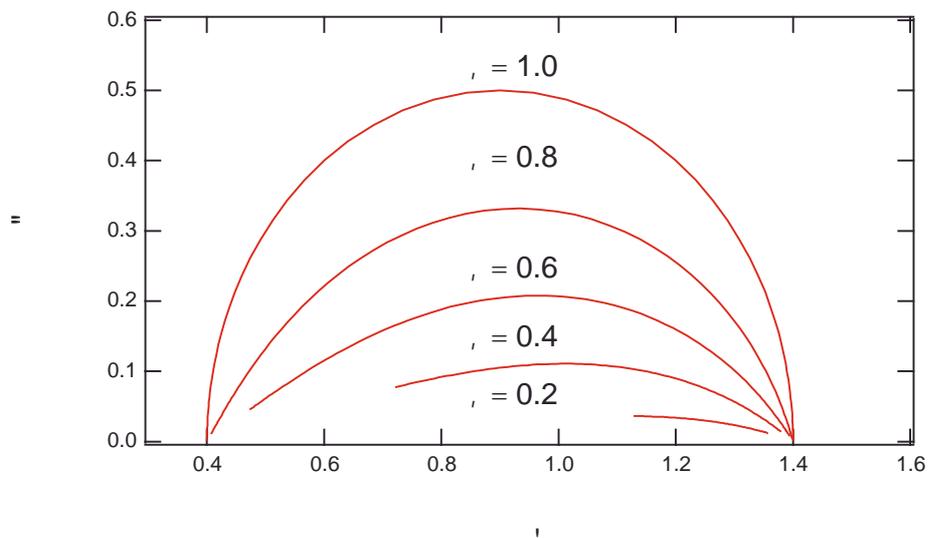
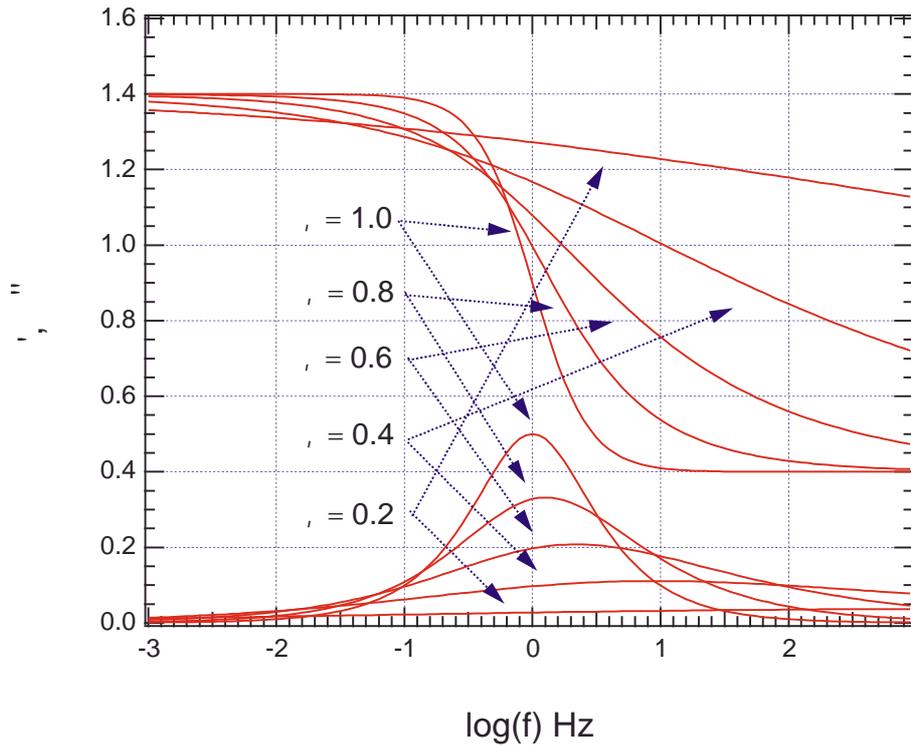
Davidson-Cole型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega T)^\alpha} \quad 0 < \alpha \leq 1$$



Havriliak-Negami型緩和

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_S - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\beta)^\alpha} \quad \begin{array}{l} 0 < \alpha \leq 1 \\ 0 < \beta \leq 1 \end{array}$$



緩和時間の分布

$$G(\ln \tau) =$$

$$\frac{1}{\pi} \frac{\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{\beta(1-\alpha)} \sin \beta\theta}{\left\{ \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{2(1-\alpha)} + 2 \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^{(1-\alpha)} \cos \pi(1-\alpha) + 1 \right\}^{\frac{\beta}{2}}}$$

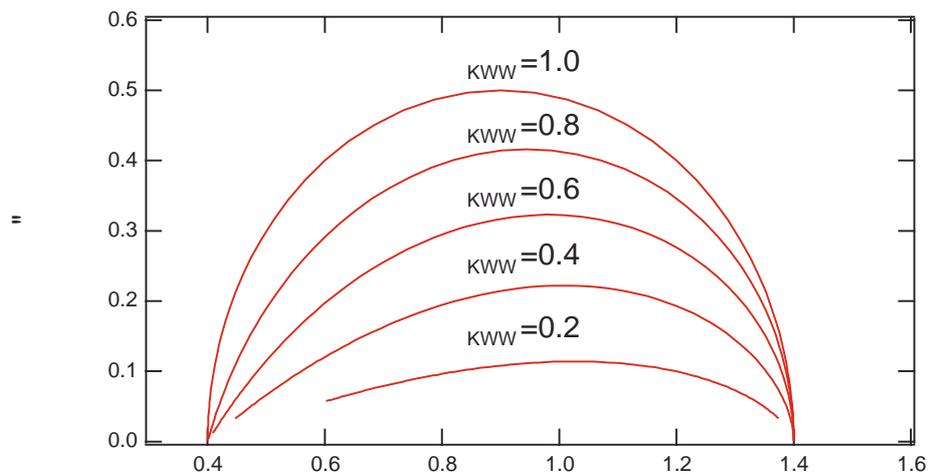
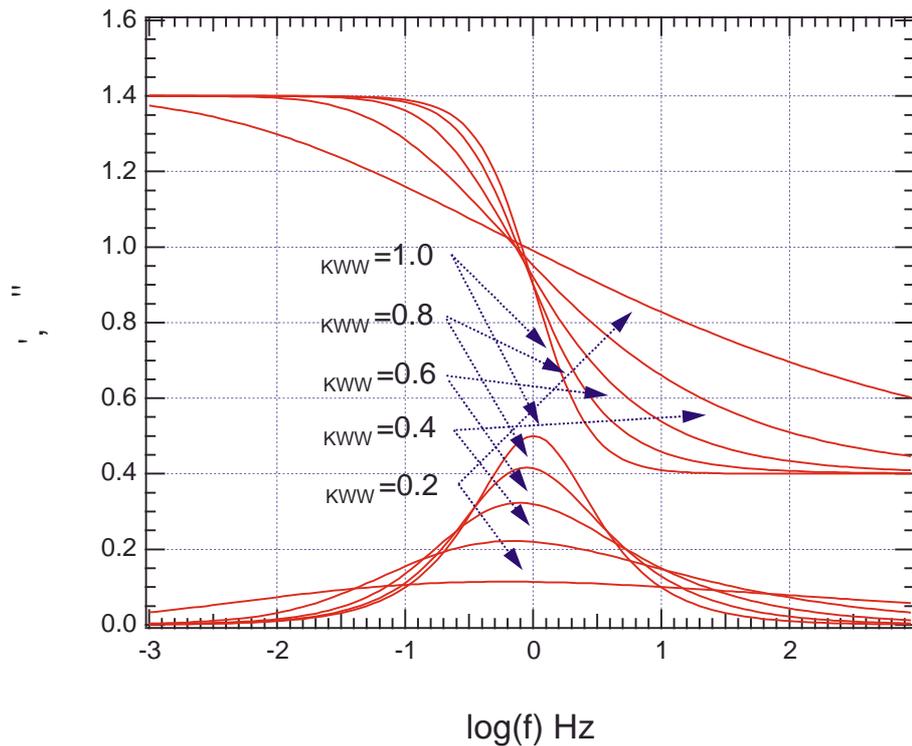
$$\theta = \arctan \left[\frac{\sin \pi(1-\alpha)}{\frac{\tau}{\tau_0} + \cos \pi(1-\alpha)} \right]$$

周波数領域の式から逆算して求めた。
分布そのものの形に物理的意味はない。
(意味がはっきりしているのはDebye型
すなわち $\alpha=1$, $\beta=1$ の時のみ)

KWW型緩和

応答関数がKohraush function

$$\Phi_P^{or}(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta_{KWW}}, \quad 0 < \beta_{KWW} \leq 1$$



KWW緩和の周波数領域の形

定義

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] \exp(-i\omega t) dt$$

$$\lambda = \tau_0^\beta, \quad s = \lambda_0 + i\omega, \quad \lambda_0 \approx 0 \quad \text{とおくと}$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \beta \lambda \int_0^\infty [\exp(-st)] [\exp(-\lambda t^\beta)] t^{\beta-1} dt$$

$$0 < \beta \leq 0.25 \text{ かつ } -4 \leq \log \omega \tau_0 \leq 4 \quad \text{のとき}$$
$$0.25 < \beta < 1.0 \text{ かつ } -1 \leq \log \omega \tau_0 \leq 4$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega \tau_0)^{n\beta}} \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} \left[\cos n\beta \frac{\pi}{2} - i \sin n\beta \frac{\pi}{2} \right]$$

それ以外の時

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{(\omega \tau_0)^{n-1}}{\Gamma(n)} \Gamma\left(\frac{n + \beta - 1}{\beta}\right)$$
$$\times \left[\cos(n-1) \frac{\pi}{2} + i \sin(n-1) \frac{\pi}{2} \right]$$

モデルの決め方

分散の数が見てわかる場合

分散の数だけ緩和の個数を入れる

見かけ上分散が1つだがDebyeで合わない
パラメータが少ないものから

複数の分散がある場合

相互作用がより単純なものから、
パラメータの少ないモデルにしてみる

ex. 高分子水溶液

最も高周波側の分散は自由水だから均一と考えられるのでDebye
真ん中は結合水だから、均一な水に近い状態と束縛が強い状態に
わたって分布していると予想されるのでCole-Cole

最低周波数側の分散は高分子そのものだからDavidson ColeやHN式