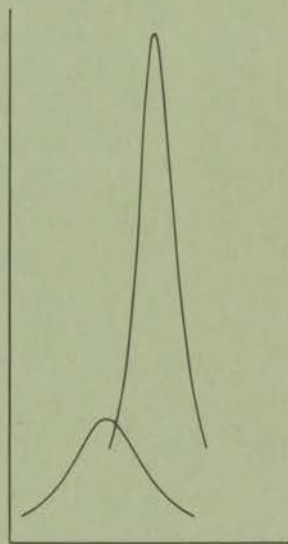
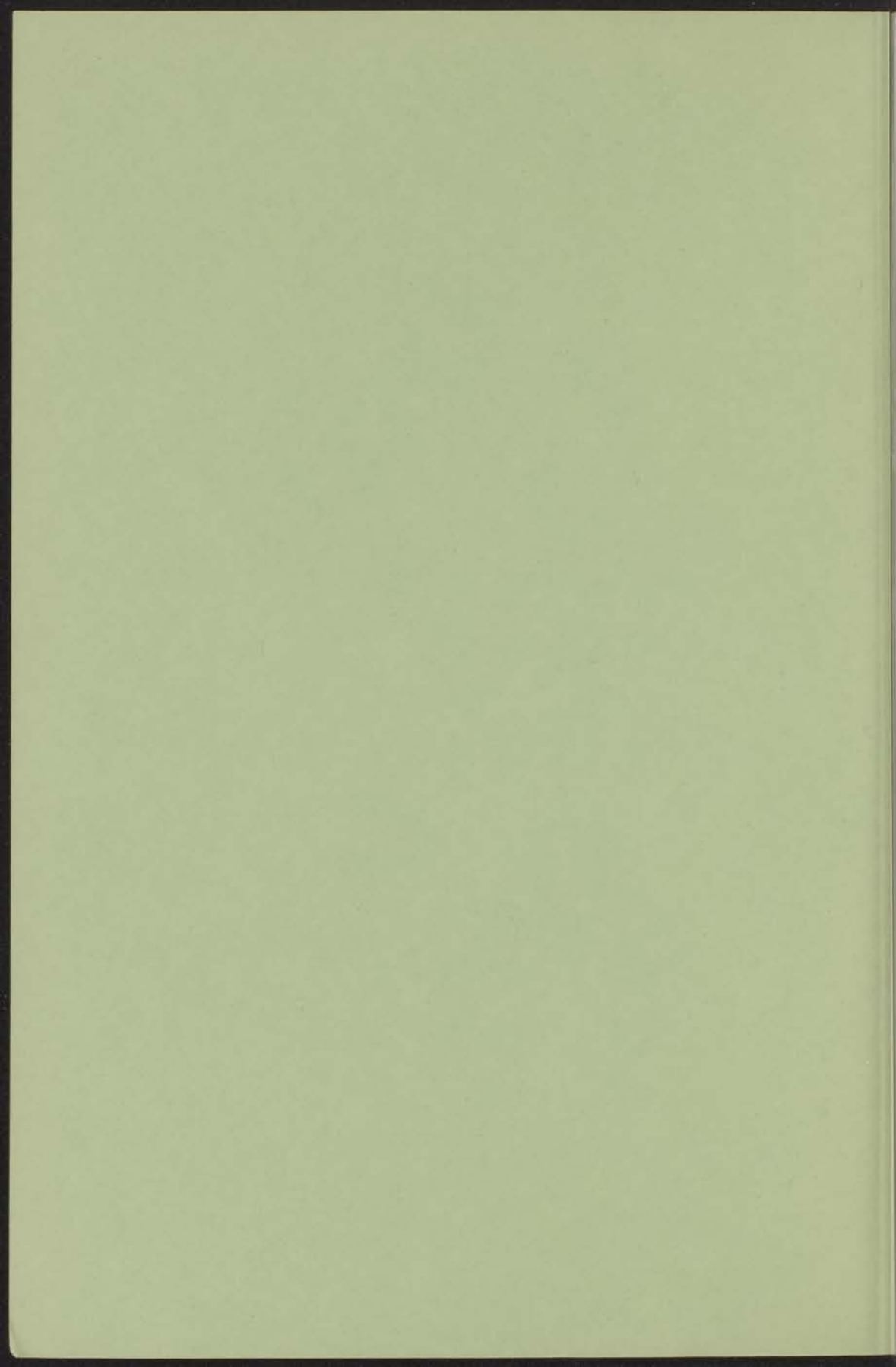


DIËLEKTRISCH ONDERZOEK VAN
OPLOSSINGEN MET BEHULP VAN
TRILHOLTEN



C. M. HORIKX



DIËLEKTRISCH ONDERZOEK VAN
OPLOSSINGEN MET BEHULP VAN
TRILHOLTEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DE GRAAD VAN DOCTOR IN
DE WISKUNDE EN NATUURWETENSCHAPPEN AAN DE
RIJKSUNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GEZAG VAN DE
RECTOR MAGNIFICUS DR P. MUNTENDAM, HOOG-
LERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, TEN
OVERSTAAN VAN EEN COMMISSIE UIT DE SENAAAT TE
VERDEDIGEN OP WOENSDAG 3 JULI 1968 TE 16.15 UUR

DOOR

CORNELIS MARTINUS HORIKX

GEBOREN TE LEIDEN IN 1937

DIJKSTRA'SCH ONDERZOEK VAN
OPLOSSINGEN MET BEHULP VAN
TRIJHOELTEN

PROEFSCHRIFT
TER VERERFING VAN DE GRAAD VAN MASTER IN
DE WISSENSCHAPPEN DER NATUURWETENSCHAPPEN
AAN DE UNIVERSITEIT TE LEIDEN OP GELD VAN DE
NEDERLANDSE REGERING EN VAN HET
KONINKRIJK DER NEDERLANDEN
OVERZITTEN VAN EEN COMMISSIE MET BEZWAAR
RECHT VAN WETENSCAPPEL I. M. M. M. M.

Promotor: Prof. Dr C.J.F. Böttcher

CORNELIS MARTINUS HORNIK
GEBORN TE LEIDEN OP 11

INHOUD

INLEIDING	7
HOOFDSTUK I THEORETISCHE AFWERKING VAN DE WET VAN DE BESCHRIJVING VAN DE VERHIEP VAN DE VAN VERHIEP	12
1.1 Beschrijving van de verhiep	12
1.2 De kwaliteitsfactor van een verhiep	14
1.3 De resonantieverschillen van een cilindrische verhiep	16
1.4 Beschrijving van de verhiep in een onbeheerde toestand	18
1.5 De belaste verhiep	20
1.6 Bepaling van de koppelfactoren	22
HOOFDSTUK II BESCHRIJVING VAN DE APPARATEN	25
2.1 Overzicht van de het gebruik van verhiepen betreffende a) de verhiep	25
2.2 Constructie van de verhiep	27
2.3 Opstelling en werking	29
HOOFDSTUK III WERKING VAN DE WET	32
3.1 Voorbereiding	32
3.1.1 Het gebruik van de geschikte lengte en diameter	32
3.1.2 De koppelfactoren	33
3.1.3 Signaal-ruisverhouding	35
3.1.4 Kristal	36
3.1.5 Verhiep in de vorm van een afwijking van de ideale cilindrische	38
3.1.6 Invloed van de natuur van de verhiep	39
3.1.7 Verschillen in de verhiep	40

Een groot deel van het onderzoek dat in dit proefschrift is beschreven, is verricht onder auspiciën van de Stichting "Scheikundig Onderzoek Nederland" (S.O.N.).

Prætor: Prof. Dr. C. J. F. Bisscher

Van groot deel van het onderzoek dat in dit proefschrift is be-
schreven, is verricht onder auspiciën van de Koninklijke Akademie
van Wetenschappen (A.W.N.).

INHOUD

INLEIDING	7
HOOFDSTUK 1 THEORETISCHE ACHTERGROND VAN DE METING VAN DIELEKTRISCHE CONSTANTEN EN VERLIEZEN MET BEHULP VAN TRILHOLTEN	13
1.1 Gedempte trillingen in een trillingskring	13
1.2 De kwaliteitsfactor van een trilholte	14
1.3 De resonantiefrekwenties van een cilindrische trilholte	15
1.4 Beschrijving van de velden in een onbelaste holte	16
1.5 De belaste trilholte	22
1.6 Bepaling van de koppelfactoren	26
HOOFDSTUK 2 BESCHRIJVING VAN DE APPARATUUR	29
2.1 Overzicht van op het gebruik van trilholten berustende meetmethoden	29
2.2 Constructie van de meetcellen	31
2.3 Opstelling en meetprocedure	37
HOOFDSTUK 3 NAUWKEURIGHEID VAN DE METINGEN	42
3.1 Foutenbronnen	42
3.1.1 Het gebruik van de gemeten lengte en diameter	42
3.1.2 De aangesloten transmissielijnen	43
3.1.3 Signaal-ruisverhouding	45
3.1.4 Kristalwet	46
3.1.5 Verliezen in de wand en afwijking van de ideale cilindervorm	46
3.1.6 Invloed van de naburige mode(s)	49
3.1.7 Verschil in frekwentieafhankelijkheid van de detectoren	50
3.2 Schatting van de nauwkeurigheid van de meting	52
3.3 Testmetingen aan oplossingen van broombenzeen in cyclohexaan	55

HOOFDSTUK 4	METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN GLYCEROLTRIIACETAAT IN NIET-POLAIRE OPLOSMIDDELEN	61
4.1	Samenstelling van de oplossingen	61
4.2	Meting van dichtheid, brekingsindex en viscositeit	63
4.2.1	Dichtheid	63
4.2.2	Brekingsindex	63
4.2.3	Viscositeit	63
4.3	Meting van diëlektrische grootheden	64
4.3.1	Lineaire concentratieafhankelijkheid van dichtheid, viscositeit, diëlektrische constante en diëlektrisch verlies	64
4.3.2	Diëlektrische metingen aan oplossingen en oplosmiddelen	66
4.4	Bespreking van de resultaten	69
4.5	Tabellen	79
HOOFDSTUK 5	METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN LECITHINE IN BENZEEN	94
5.1	Bereiding	94
5.2	Apparatuur	95
5.3	Resultaten	96
5.4	Bespreking van de resultaten	97
SUMMARY		101
LITTERATUUR		104

INLEIDING

De diëlektrische constante (ϵ') en het diëlektrische verlies (ϵ''), respectievelijk het reële en imaginaire deel van de complexe diëlektrische constante $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$, leveren informatie over intramoleculaire structuur en intermoleculaire wisselwerking. Bij metingen aan vloeibare systemen is vooral dit laatste aspect van belang; over vloeistofstructuur is veel minder bekend dan over kristalstructuren en het gedrag van gassen. In het kader van een in het Gaubius Instituut lopend onderzoek naar de fysisch-chemische eigenschappen van lipiden werd het derhalve wenselijk geacht ook de diëlektrische eigenschappen van deze stoffen te bestuderen. Als representanten werden gekozen: enerzijds een lipide van eenvoudige structuur (glyceroltriacetaat), anderzijds een lipide van meer complexe structuur, dat in biochemisch opzicht belangrijker is (lecithine).

Met het oog op de interpretatie van de metingen lag het voor de hand deze stoffen te onderzoeken in verdunde oplossingen. De frekwentie- en temperatuurafhankelijkheid van de complexe diëlektrische constante wordt namelijk algemeen verklaard uitgaande van een model waarin moleculaire dipolen relaxeren naar een nieuwe evenwichtstoestand in het uitwendig aangelegde veld. De eenvoudige theorie van Debye voor dit relaxatiegedrag blijkt bij de interpretatie van metingen aan vele onverdunde dipoolvloeistoffen geen juiste beschrijving te geven. In vele gevallen is de oorzaak dat in de theorie de correlaties tussen oriëntaties van de verschillende dipolen verwaarloosd worden. Man mag derhalve verwachten dat de theorie van Debye meer geschikt is om het diëlektrische gedrag van verdunde oplossingen van polaire stoffen in apolaire oplosmiddelen te beschrijven.

Alleen binnen deze theorie is een interpretatie van de meetgegevens in termen van moleculaire parameters mogelijk, aangezien tot nu toe alleen in de Debye-theorie een verband tussen microscopisch en macroscopisch relaxatiegedrag is afgeleid.

Bij het onderzoek van lipiden is het vaak noodzakelijk om met zeer verdunde oplossingen te werken. Enerzijds komt het namelijk vaak voor dat de beschikbare hoeveelheid van de te meten stof

gering is, anderzijds treden zelfs bij lage concentraties (0,7 g/l) soms nog associatieverschijnselen op tussen de opgeloste moleculen (zie bijv. de literatuurgegevens over oplossingen van lecithine in benzeen^{1,2}), zodat zeer lage concentraties nodig zijn om complicaties bij de interpretatie van de metingen te voorkomen.

Het was derhalve noodzakelijk de door ons gekozen lipiden te bestuderen in oplossingen, waarin de dipoolstof in zeer lage concentraties voorkomt, hetgeen voor diëlektrische metingen neerkomt op het meten van zeer kleine verschillen in ϵ' en ϵ'' .

De gebruikelijke methoden voor diëlektrische metingen aan verdunde oplossingen van polaire stoffen in apolaire media zijn nogal uiteenlopend. Men kan ze in enkele groepen indelen:

1. De zogenaamde impedantiemethode was reeds in gebruik voor de meting van de diëlektrische eigenschappen van onverdunde polaire vloeistoffen. Bij deze methode wordt uit de meting van de staande golfverhouding en de plaats van het minimum de ingangsimpedantie van een met vloeistof gevulde meetcel berekend. Bij een bekende cellengte kan men daaruit ϵ' en ϵ'' bepalen.

Door Dryden en Meakins is deze methode toegepast op de meting van oplossingen van triethylamine in een paraffine³.

Smyth varieerde de cellengte en bepaalde daarmee de golflengte in de vloeistof. De verlieshoek van de vloeistof werd bepaald uit de staande golfverhouding⁴.

Fatuzzo en Mason hebben twee modificaties van de impedantiemethode uitgewerkt^{5,6}. Beide modificaties gaan uit van een meetsysteem met variable vloeistoflengte. Bij de één wordt dit bereikt door de vloeistofhoogte boven een kortsluiting die op een vaste plaats staat te veranderen, bij de andere wordt de vloeistofspiegel gefixeerd en kan de kortsluitplaat verplaatst worden. Met deze systemen wordt een reproduceerbaarheid van 1% bereikt; uit de onderlinge ligging van de metingen bij verschillende frekwenties volgt een onnauwkeurigheid van tenminste 1% voor ϵ' en 5% voor ϵ'' .

Smyth c.s. schat voor zijn metingen de nauwkeurigheid van ϵ' op 0,02%, van ϵ'' op 3%, van $\Delta \epsilon' / \Delta C = a'$ en van $\Delta \epsilon'' / \Delta C = a''$ op 5%.

2. Metingen aan oplossingen waarbij het patroon van het elektrische veld in de vloeistof zelf wordt gemeten zijn gedaan door Branin. De methode is beschreven voor 3 GHz⁷. Een met vloeistof gevulde coaxiale leiding wordt of wel met een kort-

sluiting of met een aangepaste belasting afgesloten. Op verschillende plaatsen in de vloeistof meet men de fase en de grootte van het elektrisch veld, waaruit ϵ' en ϵ'' worden berekend. (Overeenkomstige methoden zijn ontwikkeld door Buchanan en Grant^{8,9} en door Middelhoek¹⁰. In deze gevallen werden geen oplossingen gemeten.) De nauwkeurigheid van deze methode is hoog. Er wordt voor ϵ'' 1,4% opgegeven en voor verliesvrije stoffen (en waarschijnlijk ook voor stoffen met gering verlies) voor ϵ' 0,01%. Voor welk gebied van waarden van ϵ'' deze methode bruikbaar is wordt niet vermeld.

3. H. Kramer¹¹ gebruikt een methode waarbij de transmissie van energie door een gedeeltelijk met vloeistof gevulde kolom wordt gemeten. Door de lengte van de vloeistofkolom te variëren kan men, wanneer de diëlektrische constante bekend is, ϵ'' bepalen. De meting van ϵ' moet afzonderlijk gebeuren. Als nauwkeurigheid wordt opgegeven 2% of 1×10^{-4} in ϵ'' .

4. Een brugmethode wordt gebruikt door Hufnagel en Klages¹². Zij meten het verschil in transmissie van de oplossing en het oplosmiddel, waarbij voorzorgsmaatregelen getroffen zijn om de reflectiecoëfficiënten gelijk te houden. Tengevolge van de onvolkomenheden van verzwakkers is het niet mogelijk de fase-draaiing en daarmee ϵ' te bepalen. Volgens de auteurs bedraagt de nauwkeurigheid 2% of 2×10^{-3} .

Een transmissiemethode, waarbij in een brugschakeling de verzwakking en de fase-draaiing wordt gevolgd tijdens het geleidelijk vullen van de golfgeleider met vloeistof, is beschreven door Walker en medewerkers^{13,14}. De methode wordt gebruikt voor metingen bij frekwenties van 3 - 70 GHz. Cavell¹⁵ heeft een overeenkomstige methode ontworpen, die gebruikt wordt van 0,4 - 3 GHz. In tegenstelling met de opstellingen gebruikt door Walker is die van Cavell coaxiaal uitgevoerd.

De kleinste verlieshoek die door Walker c.s. gemeten is, bedraagt ca. 0,01. De concentraties worden zo gekozen dat deze waarde altijd wordt bereikt. De auteurs merken op dat bij 70 GHz de methode ongevoelig wordt indien $\tan \delta$ minder dan 0,02 bedraagt. Overigens wordt voor waarden van $\tan \delta$ die hier niet ver bovenuit komen de ϵ' bepaald met behulp van de impedantie-methode. De reproduceerbaarheid van ϵ' is kleiner dan die van ϵ'' . Onderlinge vergelijking van metingen bij verschillende frekwenties geeft afwijkingen die kleiner zijn dan 0,5%.

De reproduceerbaarheid is dus zeker beter, de nauwkeurigheid is uit het artikel niet te bepalen. Hetzelfde geldt voor ϵ'' ,

met dien verstande dat de afwijkingen daar kleiner zijn. Cavell⁵⁷ geeft eveneens dereproduceerbaarheid op en wel 1% voor ϵ' en 2,5% voor ϵ'' .

5. Uit de resonantiefrekwentie en de kwaliteitsfactor van een geschikte trilholte kan men ϵ' en ϵ'' bepalen.

De eerste metingen aan verdunde oplossingen met behulp van trilholten zijn gedaan door Whiffen^{16.17.18.19.20}. Hij mat verliesfactoren kleiner dan 10^{-4} en gaf als reproduceerbaarheid van de reciproke waarde van de kwaliteitsfactor op: $0,1 \times 10^{-4}$ bij 9 GHz en $0,5 \times 10^{-4}$ bij 33 GHz. Zeil²¹ en medewerkers meten tan δ -waarden van $1,4 \times 10^{-3}$ tot 56×10^{-3} , de onnauwkeurigheid wordt opgegeven als kleiner dan 3% met uitzondering van die van de grootste verliesfactoren. In latere publicaties^{22.23} waarbij gemeten wordt door variatie van de frekwentie wordt de nauwkeurigheid beter geacht. De reproduceerbaarheid van de diëlektrische constante is beter dan 0,1%.

Zeil en Whiffen gebruiken een door twee kortsluitingen afgesloten (al dan niet coaxiale) cylinder.

Liébaert²⁴ echter gebruikt voor de frekquenties van 0,3 tot 3 GHz een coaxiale leiding met aan een zijde een kortsluiting. Aan de andere kant is de buitengeleider langer dan de binnengeleider. Vanaf die zijde wordt de zo ontstane holte gedeeltelijk met vloeistof gevuld; een plaatje zorgt voor de afdichting.

Als de diameter van de buitengeleider zo wordt gekozen, dat de golflengte in de vloeistof boven de afsnijgolflengte ligt, kan zich in dat deel van de vloeistof waar geen binnengeleider meer is, geen golf voortplanten. Er wordt dan dus een open uiteinde gevormd. In deze holte meet men ϵ' door de lengte van de binnengeleider in de vloeistof te variëren. Uit de verandering van de tophoogte van de resonantiepiek bepaalt men ϵ'' .

Vergelijking met litteratuurwaarden geeft een nauwkeurigheid van 1×10^{-3} in ϵ' en van 5 à 10 % in ϵ'' , oplopend met afnemende concentratie.

Vergelijking van de nauwkeurigheden en speciaal van de waarden van tan δ waarvoor de verschillende methoden bruikbaar zijn laat zien dat voor meting van tan $\delta < 0,01$ alleen de absorptiemethode van Kramer en de trilholte-methode bruikbaar zijn.

Metingen van tan $\delta < 0,001$ zijn alleen met trilholten mogelijk.

Op grond van de voorafgaande vergelijking van de verschillende methoden kwamen wij tot de conclusie, dat het voor onze metingen

aan verdunde oplossingen van lipiden wenselijk was trilholten te gebruiken. Zodra $\tan \delta < 0,01$ geeft deze meetmethode namelijk voor ϵ' en ϵ'' een veel grotere nauwkeurigheid dan de andere methoden. Bijna alle bekende verdunde oplossingen van een polaire stof in een apolair oplosmiddel hebben het maximum van de absorptie bij 10 GHz of hogere frekwenties; als ondergrens van het frekwentiegebied werd 0.8 GHz daarom voor onze metingen voldoende laag geacht. De bovengrens werd bepaald door de apparatuur die beschikbaar was: ca. 35 GHz (Q-band).

Als oplosmiddel van lecithine werd benzeen gekozen. Andere onderzoekers²⁵ hebben namelijk de lichtverstrooiing en de osmotische druk van oplossingen in benzeen gemeten. Vergelijking met hun resultaten wordt door het gebruik van hetzelfde oplosmiddel vereenvoudigd. Bij de metingen aan glyceroltriacetaat werd daarentegen een reeks oplosmiddelen gekozen bestaande uit mengsels van cyclohexaan en squalaan. Uit metingen aan onverdund glyceroltriacetaat bij temperaturen van $+30^\circ$ tot -60°C , uitgevoerd in het Gaubius Instituut (A.M. Ras, publicatie in voorbereiding) was namelijk gebleken dat de relaxatietijd en de viscositeit van dit lipide als functie van de temperatuur door een overeenkomstig functioneel verband beschreven kunnen worden. Het leek van belang na te gaan of ook in verdunde oplossingen van dit lipide een dergelijke parallelliteit tussen viscositeit en relaxatietijd optreedt. Bovendien levert de bepaling van de relaxatietijd van de opgeloste stof als functie van de viscositeit van de oplossing de mogelijkheid om het door Debye gepostuleerde verband tussen viscositeit en relaxatietijd te testen.

In het eerste hoofdstuk van dit proefschrift wordt de theorie van het meten van dielektrische constanten en verliezen met behulp van trilholten behandeld.

In het tweede hoofdstuk wordt de meetopstelling en de constructie van de meetcellen besproken.

In het derde hoofdstuk wordt de bereikte nauwkeurigheid nagegaan en worden de resultaten van testmetingen met broombenzeen in cyclohexaan vermeld.

Het onderzoek van glyceroltriacetaat in verschillende oplosmiddelen wordt in het vierde hoofdstuk behandeld; in het laatste hoofdstuk het onderzoek aan lecithine-oplossingen.

Als eenhedenstelsel is in dit proefschrift het gerationaliseerde Giorgi-stelsel gebruikt. Steeds wordt verondersteld dat het

diëlektricum homogeen en isotroop is en dat de polarisatie evenredig is met het elektrische veld. Waar gesproken wordt over de diëlektrische constante wordt de relatieve diëlektrische constante bedoeld ($D = \epsilon \epsilon_0 E$ en $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ waarbij $j = \sqrt{-1}$).

HOOFDSTUK 1

THEORETISCHE ACHTERGROND VAN DE METING VAN DIELEKTRISCHE CONSTANTEN EN VERLIE- ZEN MET BEHULP VAN TRILHOLTEN

1.1 GEDEEMPTTE TRILLINGEN IN EEN TRILLINGSKRING

Neemt men een serieschakeling van een zelfinductie L , een weerstand R , en een capaciteit C , dan kan men voor spanning V over de schakeling schrijven²⁶:

$$V = L \frac{di}{dt} + Ri + \int \frac{idt}{C} \quad (1.1)$$

waarin i de stroom door de schakeling is.

Uit mogelijke oplossingen van deze vergelijking kan men een exponentiële kiezen

$$i = i_0 e^{j\omega t}$$

Voor de impedantie Z (de verhouding tussen V en i) vindt men in dit geval:

$$Z = R + j\left(\omega L - \frac{1}{\omega C}\right).$$

Beschouwt men Z als functie van ω dan heeft $|Z|$ een extreme waarde als

$$\omega_a = \frac{1}{LC}.$$

De ω waarbij dit het geval is wordt ω_a genoemd; hiervoor geldt dan

$$\omega_L = \frac{1}{\omega C}.$$

ω_a is de resonantiefrekwentie, tevens volgt uit het bovenstaande dat ω_a reëel is.

Men definieert $Q = \frac{L\omega_a}{R}$ en noemt Q de kwaliteitsfactor van het systeem. Als men de uitwendige spanning V gelijk aan nul neemt en men gebruikt weer $i = i_0 e^{j\omega t}$ (ω kan een complexe grootheid zijn) dan kan men voor vergelijking (1.1) schrijven:

$$i\omega_a L \left[j \left(\frac{\omega}{\omega_a} - \frac{\omega_a}{\omega} \right) + \frac{1}{Q} \right] = 0.$$

De oplossing van deze vergelijking is $\omega = \omega_a \left\{ 1 - \frac{1}{(2Q)^2} \right\}^{\frac{1}{2}} + j \frac{\omega_a}{2Q}$.

In het algemeen zal ω complex zijn: $\omega = \omega_0 + j\omega_2$;

ω_0 is de frekwentie waarmee het systeem oscilleert als er geen uitwendige spanning is, ω_0 en Q zijn maten voor de demping.

Nu geldt: $i = i_0 e^{-\omega_2 t} e^{j\omega_0 t}$, waarin $i_0 e^{-\omega_2 t}$ de amplitude van i is.

De energie is evenredig met het kwadraat van de amplitude, in dit geval dus met $i_0^2 e^{-\frac{2\omega_2}{Q} t}$. De verandering van de energie per

tijdseenheid is evenredig met $-\frac{\omega_a}{Q} i_0^2 e^{-\frac{\omega_a}{Q} t}$. Hieruit volgt:

$$Q = \frac{\omega_a \times \text{energie}}{\text{afname van de energie per seconde}}$$

1.2 DE KWALITEITSFACTOR VAN EEN TRILHOLTE

Een trilholtte is bijna altijd een ruimte, die vrijwel geheel omsloten wordt door een goed geleidende wand: om metingen te kunnen doen is een koppeling met een of meer transmissielijnen nodig.

In een trilholtte zijn capaciteit en zelfinductie niet eenduidig te definiëren²⁷, de definitie van de kwaliteitsfactor met behulp van de afname van de energie blijft echter wel geldig. De energiedissipatie kan op verschillende manieren plaats vinden.

Men kan onderscheiden:

- 1°. de dissipatie in de wand van de holte als de geleidbaarheid een eindige waarde heeft.
- 2°. de dissipatie in het diëlektricum in de holte als de geleidbaarheid daarvan niet nul is.
- 3°. Een dissipatie naar de gekoppelde transmissielijnen op die plaatsen waar geen wand aanwezig is.

De invloed van de wand noemt men Q_w , die van het diëlektricum $Q_{diël}$ en die van de koppeling Q_{ext} . De invloed van de wand en het diëlektricum tezamen noemt men Q_a (onbelaste Q).

Daar de energiedissipatie additief is, heeft men

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_w} + \frac{1}{Q_{diël}}.$$

De invloed van de wand, het diëlektricum en de koppeling tezamen noemt men Q_1 (belaste Q); op dezelfde manier heeft men:

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{Q_a} + \frac{1}{Q_{ext}}.$$

Het quotiënt $\frac{Q_a}{Q_{ext}}$ wordt met β aangeduid.

1.3. DE RESONANTIEFREKWENTIES VAN EEN CILINDRISCHE TRILHOLTE

In tegenstelling tot een ideale trillingskring bezit een trilholte een oneindig aantal resonantiefrekwenties, elk overeenkomend met een bepaalde trillingswijze of mode van het veld in de holte. Een trilholte wordt gebruikt in een frekwentiegebied waar een beperkt aantal modes kunnen optreden. In het geval van een al dan niet coaxiale cilinder met ideaal geleidende wanden en een ladingvrij, niet geleidend, homogeen medium met $\mu = 1$ kan men deze modes afleiden uit de wetten van Maxwell.

Bij de beschrijving worden cilinder-coördinaten gebruikt (r, θ, z).

De modes worden verdeeld in twee groepen. Bij de eerste groep staat de elektrische vector loodrecht op de as van de cilinder (Transversaal Elektrisch: TE-mode) bij de tweede groep de magnetische vector (Transversaal Magnetisch: TM-mode). Bij de coaxiale cilinder zijn ook modes mogelijk waarin zowel de elektrische als

de magnetische vector loodrecht op de as staan (TEM-mode).

Een mode wordt verder gekarakteriseerd door drie getallen, aangeduid met l, m en n, die voor TE-modes de volgende betekenis hebben^{29,30}:

l = aantal hele golven van E_r ten opzichte van θ ,

m = aantal halve golven van E_θ dan wel E_z ten opzichte van r,

n = aantal halve golven van E_r ten opzichte van z.

In de definities van l, m en n moet E_r vervangen worden door H_r , enz, om de definities voor TM-modes te krijgen.

Voor de resonantiefrekwentie f geldt:

$$\frac{c}{f} = \frac{2\sqrt{\epsilon'_r}}{\left\{ \left(\frac{2x_{1m}}{\pi D} \right)^2 + \left(\frac{n}{L} \right)^2 \right\}^{1/2}}$$

waarin L de hoogte en D de diameter van de holte is. Bij coaxiale cilinders is D de diameter van de buitenste cilinder, de diameter van de binnenste cilinder wordt a genoemd.

Voor een niet-coaxiale cilindrische holte is x_{1m} de wortel met volgnummer m van de vergelijking $J_1^1(x) = 0$ voor TE-modes, resp. $J_1(x) = 0$ voor TM-modes.

Voor een coaxiale cilindrische holte is x_{1m} de wortel met volgnummer m van de vergelijking

$$J_1(x) Ne\left(\frac{d}{a}x\right) = J_1\left(\frac{d}{a}x\right) Ne(x)$$

voor TM-modes, resp.

$$J_1^1(x) Ne^1\left(\frac{d}{a}x\right) = J_1^1\left(\frac{d}{a}x\right) Ne^1(x)$$

voor TE-modes.

J_1 en Ne zijn respectievelijk Bessel-functies van de eerste en tweede soort. Als de afmetingen van een trilholt bekend zijn is het voldoende de resonantiefrekwentie van een bepaalde mode te weten om ϵ' te kunnen berekenen.

1.4 BESCHRIJVING VAN DE VELDEN IN EEN ONBELASTE HOLTE

Een elektrisch veld kan men (evenals elk ander vectorveld) opgebouwd denken uit een rotatievrij en een divergentievrij veld. Tevens kan men het samengesteld denken uit de velden die bij de verschillende modes behoren.

Men noemt dan³¹:

E_a de amplitude van het divergentievrije elektrische veld van de a^e mode.

F_a de amplitude van het rotatievrije elektrische veld van de a^e mode.

Daar het magnetische veld in een golfgeleider divergentievrij is kan men stellen dat de amplitude van het magnetische veld van mode a , H_a , overeenkomt met het divergentievrije deel van het veld. Zowel E_a als H_a kunnen geschreven worden als

$$k_a E_a = \text{rot } H_a \quad (1.5)$$

en

$$k_a H_a = \text{rot } E_a \quad (1.6)$$

hetgeen volgt uit de golfvergelijking voor het elektrische en het magnetische veld met k_a het golfgetal van de a^e mode. Er wordt nu een ruimte gekozen waarvoor op de wand steeds één van de volgende voorwaarden geldt:

- 1°. De tangentiële component van E_a en de normale component van H_a zijn nul op een deel S'' van de wand ($n \wedge E_a = 0$ en $n \cdot H_a = 0$).
- 2°. De normale component van E_a en de tangentiële component van H_a zijn nul op een ander deel S' van de wand ($n \cdot E_a = 0$ en $n \wedge H_a = 0$).

Voor verschillende delen van het oppervlak kunnen verschillende voorwaarden gelden. Over een ruimte waarvan de wanden aan voorgaande voorwaarden voldoen geldt dan de E_a 's en de F_a 's onderling orthogonaal zijn evenals de H_a 's, dus $\int E_a E_b dv = 0$ enz.

Aangezien de velden, behorende bij de verschillende modes, oplossingen zijn van een Sturm-Liouville probleem, kunnen het elektrische en het magnetische veld in een Fourier-Bessel-reeks ontwikkeld worden:

$$E = \sum_a (E_a \int E \cdot E_a dv + F_a \int E \cdot F_a dv)$$

$$H = \sum_a H_a \int H \cdot H_a dv$$

Uit de betrekkingen (1.5) en (1.6) volgt dat $\text{rot } E$ en $\text{rot } H$ ontwikkeld kunnen worden in termen van H_a , resp. E_a en F_a , bijv.:

$$\text{rot } E = \sum_a \{ H_a \int (\text{rot } E) \cdot H_a dv \}$$

In het geval van een niet ideale trilholte wordt verondersteld, dat de eigenschappen van de verschillende modes onveranderd blijven, terwijl de sommatie over de modes correctie-termen bevat. Met behulp van de vector-formule

$$\begin{aligned} \operatorname{div} (\mathbf{E} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{E}_a) &= (\operatorname{rot} \mathbf{E}_a) \cdot (\operatorname{rot} \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot \operatorname{rot} (\operatorname{rot} \mathbf{E}_a) = \\ &= k_a (\mathbf{H}_a \cdot \operatorname{rot} \mathbf{E} - k_a \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a) \end{aligned}$$

wordt voor $\operatorname{rot} \mathbf{E}_a$ gevonden:

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \mathbf{E} &= \sum_a \left[\mathbf{H}_a \int \left\{ \frac{1}{k_a} \operatorname{div} (\mathbf{E} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{E}_a) + k_a \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \right\} dv \right] \\ &= \sum_a \left[k_a \mathbf{H}_a \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a dv + \frac{\mathbf{H}_a}{k_a} \int_{S'} + \int_{S''} (\mathbf{E} \wedge \operatorname{rot} \mathbf{E}_a) \cdot \mathbf{n} dS \right] \\ &= \sum_a \mathbf{H}_a \left[k_a \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a dv + \int_{S''} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H}_a dS \right]. \quad (1.7) \end{aligned}$$

Hierin geeft dS het scalaire oppervlakte-element aan. Voor $\operatorname{rot} \mathbf{H}$ wordt op analoge wijze afgeleid:

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \sum_a \mathbf{E}_a \left[k_a \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a dv + \int_{S'} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{H}) \cdot \mathbf{E}_a dS \right]. \quad (1.8)$$

In het ideale geval worden de oppervlakte-integralen nul.

Met behulp van de Maxwell-relaties $\operatorname{rot} \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = 0$ en

$\operatorname{rot} \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J}$ en de materiaal-relaties $\mathbf{H} = \mu \mathbf{B}$ en $\mathbf{D} = \epsilon' \mathbf{E}$ wordt

vergelijking (1.7) herschreven tot:

$$k_a \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a dv + \int_{S''} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H}_a dS + \mu \frac{d}{dt} \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a dv = 0 \quad (1.9)$$

en vergelijking (1.8) tot:

$$k_a \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a dv + \int_{S'} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{H}) \cdot \mathbf{E}_a dS - \epsilon' \frac{d}{dt} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a dv - \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}_a dv = 0. \quad (1.10)$$

Het sommatieteken is weggefallen omdat de modes lineair onafhankelijk zijn.

Eliminatie van $\int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dv$ uit (1.9) en (1.10) levert:

$$\begin{aligned} \epsilon' \mu \frac{d^2}{dt^2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + k_a^2 \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + k_a \int_{S''} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H}_a \, dS + \\ - \mu \frac{d}{dt} \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + \mu \frac{d}{dt} \int_{S'} (\mathbf{n} \wedge \mathbf{H}) \cdot \mathbf{E}_a \, dS = 0. \end{aligned} \quad (1.11)$$

In deze vergelijkingen stellen de oppervlakte integralen de verliezen in de wand van de trilholte voor en de integraal over de stroomdichtheid \mathbf{J} de verliezen in het diëlektricum, waarvoor geldt:

$$\mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{E} = \omega_0 \epsilon'' \mathbf{E}.$$

Men kan nu een aantal gevallen onderscheiden: steeds is S' afwezig en zal een oplossing van het type

$$\int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv = C e^{j\omega t}$$

in de dan verkregen vorm van vergelijking (1.11) worden gebruikt.

Geval 1. Niet geleidend diëlektricum in de holte; de wanden ideaal geleidend

$$\text{dwz. } \epsilon'' = 0 \qquad \mathbf{n} \wedge \mathbf{E} = 0.$$

Vergelijking (1.11) wordt dan:

$$\epsilon' \mu \frac{d^2}{dt^2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + k_a^2 \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv = 0.$$

Neemt men de exponentiële oplossing met $\omega = \omega_a$ dan heeft men $k_a^2 = \epsilon' \mu \omega_a^2$ met ω_a reëel.

Uit vergelijking (1.10) volgt:

$$k_a \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dv - j \epsilon' \omega_a \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv = 0$$

dus

$$\frac{\int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dv}{\int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv} = j \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu}}. \quad (1.12)$$

Dit laatste resultaat zal nog gebruikt worden.

Geval 2. Diëlektricum geleidend; de wanden ideaal geleidend dwz.

$$\mathbf{n} \wedge \mathbf{E} = 0$$

Vergelijking (1.11) wordt

$$\epsilon' \mu \frac{d^2}{dt^2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + k_a^2 \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + \mu \frac{d}{dt} \int \mathbf{J} \cdot \mathbf{E}_a \, dv = 0.$$

De exponentiële oplossing met $\omega = \omega_0 + j \omega_2$ levert nu (met $\mathbf{J} = \omega_0 \epsilon'' \mathbf{E}$):

$$- \epsilon' \mu \omega^2 + k_a^2 + j \mu \epsilon'' \omega \omega_0 = 0.$$

Splitzen in reële en imaginaire delen geeft

$$- \epsilon' \mu \omega_0^2 + \epsilon' \mu \omega_2^2 + k_a^2 - \epsilon'' \mu \omega_0 \omega_2 = 0 \quad \text{en}$$

$$- 2 j \omega_0 \omega_2 \epsilon' \mu + j \omega_0^2 \epsilon'' \mu = 0.$$

Uit de laatste vergelijking volgt $\omega_2 = \omega_0 \frac{\epsilon''}{2 \epsilon'}$ en met

$$Q_{\text{diël}} = \frac{\omega_a}{2 \omega_2} \text{ krijgt men}$$

$$- \omega_0^2 + \left(\frac{\omega_a}{2 Q_{\text{diël}}} \right)^2 + \omega_a^2 - 2 \left(\frac{\omega_a}{2 Q_{\text{diël}}} \right)^2 = 0, \text{ hieruit}$$

$$\text{volgt } \omega_0 = \omega_a \left[1 - \left(\frac{1}{2 Q_{\text{diël}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}.$$

$$\text{De factor } \left[1 - \left(\frac{1}{2 Q_{\text{diël}}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

geeft de relatieve afwijking van de resonantiefrequentie bij een gedempte trilling. Voor $Q_{\text{diël}}$ volgt hieruit:

$$Q_{\text{diël}} = \frac{\omega_a}{2 \omega_2} = \frac{\omega_a}{\omega} \cdot \frac{\epsilon'}{\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon''}$$

Geval 3. Niet geleidend diëlektricum; de wanden niet ideaal geleidend.

De golfimpedantie Z_0 in het metaal is gelijk aan $\sqrt{\frac{\mu}{\epsilon' - j \frac{\sigma}{\omega_0}}}$

Voor een goede geleider is $j \frac{\sigma}{\omega_0} \gg \epsilon'$ en wordt bij be-

$$\text{nadering } Z_0 = \sqrt{\frac{j \mu \omega_0}{\sigma}} = (1 + j) \sqrt{\frac{\mu \omega_0}{2 \sigma}}$$

Voor een vlakke vrije golf geldt $\mathbf{n} \wedge \mathbf{E} = Z_0 \mathbf{H}$.

In het geval van een ideale geleider is de tangentiële component van het magnetische veld continu aan het grensvlak; in goede benadering kan men deze continuïteit handhaven en dus

$$\int (\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H}_a \, dS = (1 + j) \sqrt{\frac{\mu \omega_0}{2\sigma}} \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dS$$

Indien één mode aanwezig is geldt

$$\int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dS = \int \mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dv \int H_a^2 \, dS.$$

Tevens geldt $\int \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{H}_a \, dv}{\mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv} = \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu}}$, zodat,

$k_a \int (\mathbf{n} \wedge \mathbf{E}) \cdot \mathbf{H}_a \, dS$ dan gelijk wordt aan

$$k_a (1 + j) \sqrt{\frac{\mu \omega_0}{2\sigma}} j \sqrt{\frac{\epsilon'}{\mu}} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv \int H_a^2 \, dS.$$

Vergelijking (1.11) wordt met deze substitutie:

$$\epsilon' \mu \frac{d^2}{dt^2} \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv + k_a^2 \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv +$$

$$k_a (j - 1) \sqrt{\frac{\omega_0 \epsilon'}{2\sigma}} \int H_a^2 \, dS \int \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}_a \, dv = 0.$$

Neemt men opnieuw de exponentiële oplossing met

$$\omega = \omega_0 + j\omega_2, \text{ en met } \delta = \sqrt{\frac{2}{\omega_0 \sigma \mu}} \quad (1.13)$$

(δ is de indringdiepte van het elektrische veld in de geleider), dan heeft men na splitsen in reële en imaginaire delen:

$$\omega_a^2 - \omega_0^2 + \omega_2^2 - \omega_a \omega_0 \frac{\delta}{2} \int H_a^2 \, dS = 0 \quad \text{en}$$

$$-2j\omega_0 \omega_2 + j\omega_0 \omega_a \frac{\delta}{2} \int H_a^2 \, dS = 0.$$

Uit de laatste vergelijking volgt $\frac{2\omega_2}{\omega_a} = \frac{\delta}{2} \int H_a^2 \, dS$;

dit is de demping door de wand, $\frac{1}{Q_w}$.

Hieruit volgt $\omega_0^2 = \omega_a^2 - \frac{\omega_a \omega_0}{Q_w} + \omega_a^2 \left(\frac{1}{2Q_w} \right) =$

$$\omega_a^2 \left(1 - \frac{1}{2Q_w} \right)^2.$$

In goede benadering volgt hieruit $\omega_0 = \omega_a \left(1 - \frac{1}{2Q_w}\right)$.

Indien meer modes tegelijk aanwezig zijn, is bovenstaande berekening niet mogelijk.

Geval 4. Geleidend diëlektricum; de wanden niet ideaal geleidend. Dit is een combinatie van de gevallen 2 en 3 en de daar verkregen resultaten worden hier gebruikt. De oplossing van vergelijking (1.11), na scheiden in reële en imaginaire delen levert:

$$\begin{aligned} \omega_a^2 - \omega_0^2 + \omega_2^2 - \omega_a \omega_0 \frac{\delta}{2} \int H_a^2 dS - \omega_2 \frac{\omega_0 \epsilon''}{\epsilon'} &= 0 \quad \text{en} \\ - 2 \omega_0 \omega_2 + \omega_a \omega_0 \frac{\delta}{2} \int H_a^2 dS + \omega_0^2 \frac{2\epsilon''}{\epsilon'} &= 0. \end{aligned}$$

Uit de tweede vergelijking volgt: $\frac{2\omega_2}{\omega_0} = \frac{1}{Q_w} + \frac{1}{Q_{\text{diël}}}$, en

uit de eerste vergelijking:

$$\omega_0^2 = \omega_a^2 - \frac{\omega_a^2}{Q_w} - \frac{\omega_0^2}{4Q_{\text{diël}}^2} + \frac{\omega_0^2}{4Q_w^2}$$

In goede benadering heeft men dan:

$$\omega_0 = \omega_a \left(1 - \frac{1}{2Q_w} - \frac{1}{8Q_{\text{diël}}^2}\right).$$

1.5 DE BELASTE TRILHOLTE

De theorie van de onbelaste trilholte die in de vorige paragraaf is besproken, is niet bruikbaar, omdat informatie over de resonanties op de een of andere manier overgebracht moet worden. Voor diëlektrische metingen is het gebruikelijk twee transmissielijnen aan de trilholte te verbinden. Een van de transmissielijnen is aangesloten aan de generator, de ander aan de detector. De invloed van de aangesloten transmissielijnen op de gemeten resonantiefrekwenties en kwaliteitsfactor zal worden nagegaan aan de hand van een ekwivalent schema. Het reële en imaginaire deel van de generator- en detectorimpedantie noemt men resp. R_g , X_g , R_1 en X_1 .

De koppelingen tussen de transmissielijnen en de trilholte worden voorgesteld door transformatoren met wikkilverhoudingen van resp. n_1 en n_2 , de trilholte zelf door een weerstand een capaciteit en een zelfinductie (R , C en L) en wel zodanig dat

$$\frac{1}{LC} = \omega_0^2$$

Men krijgt dan het in figuur (1-1) gegeven ekwivalente schema. Dit schema is ekwivalent met het in figuur (1-2) weergegeven schema, waarbij alle componenten naar de trilholte zijn getransformeerd.

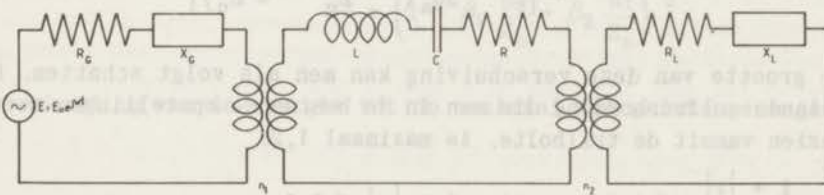
De kwaliteitsfactor van de niet gekoppelde holte wordt gegeven door $Q_a = \frac{\omega_0 L}{R}$. De koppelcoëfficiënten worden gegeven door

$$\frac{n_1^2 Z_0}{R} = \beta_1 \quad (1.13)$$

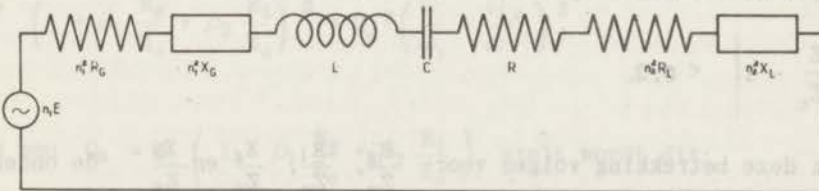
en

$$\frac{n_2^2 Z_0}{R} = \beta_2 \quad (1.14)$$

waarbij Z_0 de karakteristieke impedantie is van beide aangesloten transmissielijnen. In de te bespreken opstellingen worden β_1 en β_2 veel kleiner dan 1 gemaakt.



Figuur 1-1. Ekwivalent schema van een trilholte met aangesloten transmissielijnen.



Figuur 1-2. Ekwivalent schema waarin alle componenten naar de trilholte zijn getransformeerd.

De impedantie van de kring wordt gegeven door:

$$Z = R + n_1^2 R_g + n_2^2 R_1 + j \left(\omega L - \frac{1}{\omega C} + n_1^2 X_g + n_2^2 X_1 \right) \text{ of}$$

$$Z = R \left[\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right) + j \left\{ Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) + \beta_1 \frac{X_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{X_1}{Z_0} \right\} \right].$$

De impedantie is reëel als $Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_0} - \frac{\omega_0}{\omega} \right) + \beta_1 \frac{X_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{X_1}{Z_0} = 0$.

De frekwentie waarbij dit gebeurt, is de resonantiefrekwentie, ω_r , van de belaste holte.

De afwijking van de resonantiefrekwentie van de gekoppelde ten opzichte van de niet gekoppelde zal nu worden nagegaan. De voorwaarde voor resonantie voor de gekoppelde holte is als volgt te schrijven;

$$\omega^2 + \omega \frac{\omega_0}{Q_a} \left(\beta_1 \frac{X_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{X_1}{Z_0} \right) - \omega_0^2 = 0.$$

Hieruit volgt $\omega_r = \omega_0 \left[1 - \frac{1}{2Q_a} \left(\beta_1 \frac{X_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{X_1}{Z_0} \right) \right]$. (1.15)

De grootte van deze verschuiving kan men als volgt schatten. De staande golfverhouding die men in de bestaande opstellingen meet, gezien vanuit de trilholtte, is maximaal 1,2.

Dus $\frac{1 + |r|}{1 - |r|} < 1,2$ waaruit volgt $|r| < 0,1$.

Beschouwt men in het vlak van de complexe reflectiecoëfficiënt de impedanties, dan blijkt dat hiermee overeenkomt

$$\left| \frac{Z}{Z_0} - 1 \right| < 0,2.$$

Uit deze betrekking volgen voor $\frac{R_g}{Z_0}$, $\frac{R_1}{Z_0}$, $\frac{X_g}{Z_0}$ en $\frac{X_1}{Z_0}$ de onderstaande grenzen:

$$0,8 < \frac{R_g}{Z_0} < 1,2 \quad (1.16)$$

$$0,8 < \frac{R_1}{Z_0} < 1,2 \quad (1.17)$$

$$- 0,2 < \frac{X_g}{Z_0} < + 0,2 \quad (1.18) \quad - 0,2 < \frac{X_1}{Z_0} < 0,2 \quad (1.19)$$

Met $Q_a = 100$ en $\beta_1 = \beta_2 = 5 \cdot 10^{-3}$, heeft men dan $\left| \frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_0} \right| < 2 \cdot 10^{-5}$

d.w.z. in ongunstige omstandigheden is de verschuiving niet merkbaar.

Met de opstelling waarvan in figuur (1-1) het schema is gegeven, kan men de belaste kwaliteitsfactor meten. Men kan dit als volgt laten zien. De totale impedantie wordt in goede benadering gegeven door:

$$Z = R \left[\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right) + j Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \right]$$

De energie die de detector opneemt is : $P_1 = \frac{n_1^2 E^2}{2} \cdot \frac{n_2^2 R_1}{|Z|^2}$

Bij resonantie, $\omega = \omega_r$, is dit

$$P_{1r} = \frac{n_1^2 E^2}{2} \cdot \frac{n_2^2 R_1}{R^2 + \left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)^2}$$

De verhouding van de energie tot de maximaal doorgelaten energie is:

$$\frac{P_1}{P_{1r}} = \frac{\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)^2}{\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)^2 + Q_a^2 \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right)^2}$$

Als men $Q_a = Q_1 \left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)$ stelt wordt dit:

$$\frac{P_1}{P_{1r}} = \frac{1}{1 + Q_1^2 \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right)^2} \quad (1.20)$$

Uit een meting van de doorgelaten energie als functie van de frequentie is Q_1 te bepalen. In het bijzonder geldt als $2 P_1 = P_{1r}$

$$\text{dat } Q_1 \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) = \pm 1.$$

Voor voldoende grote Q_1 wordt dit $\frac{2(\omega - \omega_r)}{\omega_r} = \pm 1$, of $\frac{\Delta\omega}{\omega_r} = \frac{1}{Q_1}$,

waarbij $\Delta\omega$ het verschil is tussen de twee frequenties met $2P_1 = P_{1r}$.

1.6 BEPALING VAN DE KOPPELFACTOREN

De bepaling van de koppelfactor tussen een transmissielijn en een trilholtte is mogelijk uit de meting van de impedantie in die transmissielijn.

Voor koppelfactoren < 1 is de staande golfverhouding (S) in de golfgeleider gelijk aan de reciproke waarde van de koppelfactor. Men kan dit als volgt laten zien. De impedantie van de gekoppelde trilholtte is in de vorige paragraaf berekend als

$$Z = R \left[\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right) + j Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \right].$$

Dit is de impedantie waarbij alle elementen naar de trilholtte zijn getransformeerd. Wil men de impedantie in de transmissielijn meten dan moet men deze uitdrukking naar de lijn transformeren:

$$Z_{(\text{transmissielijn})} = \frac{1}{n_1^2} R \left[\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right) + j Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \right]$$

$$\text{of } \frac{Z}{Z_0} = \frac{1}{\beta_1} \left[\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right) + j Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \right].$$

Als de trilholtte in resonantie is ($\omega = \omega_r$) dan volgt met

$$R = \frac{\frac{Z}{Z_0} - 1}{\frac{Z}{Z_0} + 1} \quad \text{en} \quad S = \frac{1 + |r|}{1 - |r|} \quad \text{de betrekking}$$

BESCHRIJVING VAN DE APPARATUUR

$$S = \frac{1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0}}{\beta_1} = \frac{1}{\beta_1}$$

Als de holte ver buiten resonantie is, geldt $Q_a \left(\frac{\omega}{\omega_r} - \frac{\omega_r}{\omega} \right) \gg 1$

en dan berekent men een oneindig grote staande golfverhouding. Voor β 's die niet zeer veel verschillen van 1 is deze methode goed bruikbaar, maar indien β bijv. 0,01 is, zijn de invloeden van de verliezen van de golfgeleiderwand niet te verwaarlozen, daar deze een staande golfverhouding geven die in dezelfde orde

Indien men niet aanneemt dat de transmissielijn tussen de trilholtte en de plaats waar de staande golfverhouding wordt gemeten verliesvrij is, kan men voor kleine β deze methode niet toepassen. De volgende berekening is dan nodig. De absolute waarde van de reflectiecoëfficiënt in de aangesloten leiding direct bij de trilholtte is, als we

$$\frac{R_g}{Z_0} = 1 \quad \text{en} \quad \frac{R_1}{Z_0} = 1 \quad \text{nemen, gelijk aan } |r| = \frac{1 + \beta_1 + \beta_2 - \beta_1}{1 + \beta_1 + \beta_2 + \beta_1}$$

als de holte in resonantie is en gelijk aan 1 als de holte ver buiten resonantie is. Als de afstand tussen de plaats van de meting en de trilholtte z meter en de verzwakkingsfactor α is, geldt ter plaatse van de meting $|r| = |r_0| e^{-2\alpha z}$. Als $\alpha z \ll 1$ kan men schrijven $|r| = |r_0| (1 - 2\alpha z)$, zodat voor de reflectiecoëfficiënt buiten en in resonantie geldt:

$$|r| = (1 - 2\alpha z) \quad \text{resp.} \quad |r| = \frac{1 + \beta_2}{1 + 2\beta_1 + \beta_2} (1 - 2\alpha z);$$

dit laatste mag voor kleine β_1 en β_2 geschreven worden als

$$|r| = (1 - 2\beta_1)(1 - 2\alpha z).$$

Als de holte in resonantie is wordt de staande golfverhouding

$$S = \frac{1}{\beta_1 + \alpha z};$$

indien de holte ver buiten resonantie is wordt de staande golfverhouding

$$S = \frac{1}{\alpha z};$$

Het verschil van de reciproke waarden van de staande golfverhoudingen is gelijk aan β_1 .

Een andere methode om de koppelfactoren te bepalen is het meten van het transmissieverlies van de afgestemde holte. De energie die door de detector wordt opgenomen indien de trilholte in afstemming is, is gelijk aan

$$\frac{n_1^2 E_0^2}{2} \frac{n_2^2 R_1}{R^2 \left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)^2}$$

Indien de holte niet aanwezig is, is deze opgenomen energie

$$\frac{E_0^2}{2} \frac{R_1}{(R_g + R_1)^2 + (X_g + X_1)^2}$$

$$\text{De verhouding wordt dus } \frac{\beta_1 \beta_2 \left\{ \left(\frac{R_g}{Z_0} + \frac{R_1}{Z_0} \right)^2 + \left(\frac{X_g}{Z_0} + \frac{X_1}{Z_0} \right)^2 \right\}}{\left(1 + \beta_1 \frac{R_g}{Z_0} + \beta_2 \frac{R_1}{Z_0} \right)^2}$$

hetgeen ongeveer gelijk is aan $4 \beta_1 \beta_2$.

Welke van de besproken methoden men gebruikt is afhankelijk van de waarden van β_1 , β_2 , Q_1 en de beschikbare apparatuur.

HOOFDSTUK 2

BESCHRIJVING VAN DE APPARATUUR

2.1 OVERZICHT VAN OP HET GEBRUIK VAN TRILHOLTEN BERUSTENDE MEET-METHODEN

Bij het meten van diëlektrische constanten en verliezen met behulp van trilholtten moet men de mate van vulling laten afhangen van de verlieshoek van het te meten diëlektricum. Indien de verlieshoek klein is, wordt gewoonlijk de gehele holte gevuld met de stof die men wil meten. Bij een relatief grote verlieshoek is dit niet mogelijk. Bij toename van de verlieshoek neemt namelijk de kwaliteitsfactor van de holte af. Wanneer de kwaliteitsfactor kleiner wordt dan circa 100, is deze moeilijk te meten. Om het dalen tot onder 100 te voorkomen is het nodig het volume van het diëlektricum te verkleinen.

Als vorm van trilholtte wordt gewoonlijk de cilinder gekozen, waarbij men het diëlektricum meestal ook een cilindrische vorm geeft.

De plaats en de grootte van het diëlektricum worden dan meestal op een van de volgende manieren gekozen:

Eerste mogelijkheid.

De straal is kleiner en de hoogte gelijk aan die van de holte, terwijl bovendien de assen van de cilinders samenvallen.

Tweede mogelijkheid.

De hoogte is kleiner en de straal is gelijk aan die van de holte, terwijl het diëlektricum tegen een van de vlakke kanten van de holte is gelegen. Bij de coaxiale holte krijgt het diëlektricum de vorm van een ring.

Conklin^{33, 34} meet aan polyethyleen waarbij het diëlektricum niet tegen een van de vlakke wanden is geplaatst. Een enkele maal heeft men bolletjes gebruikt die op een bekende plaats in de holte worden aangebracht³⁵.

Bij metingen van diëlektrische constanten in trilholtten wordt altijd de energie gemeten die de holte doorlaat rond een of meer-

dere resonantiepieken. De bepaling van de kwaliteitsfactor kan op verschillende manieren uitgevoerd worden. Men kan rond de resonantiepiek de transmissie van de energie meten als functie van hetzij de lengte^{21,36 t/m 44} hetzij de frekwentie^{22,23,33,34, 45,46}. Ook meet men wel de vermindering in transmissie van energie in de top van de resonantiepiek, veroorzaakt door het inbrengen van het diëlektricum^{24,47}. De waarde van de diëlektrische constante kan men eveneens op verschillende manieren bepalen.

- a) Men meet de afstand waarover de kortsluiting verplaatst moet worden om van de éne resonantiepiek te komen tot een andere, bijvoorbeeld van de piek van de TE_{011} naar de TE_{012} mode²¹.
- b) Men meet de verandering in resonantiefrekwentie veroorzaakt door het inbrengen van het diëlektricum in de holte^{37,46,48}.
- c) Men meet de afstand waarover de kortsluiting verplaatst moet worden om na het inbrengen van het diëlektricum weer dezelfde mode in resonantie te brengen^{38,42,47}.
- d) Men berekent de diëlektrische constante uit de afmetingen van het diëlektricum in de holte en de resonantiefrekwentie^{21,22, 23,36,45}.

Een goede keuze van de afmetingen is belangrijk. Indien men hier niet voldoende aandacht aan schenkt kunnen grote fouten ontstaan^{12,39}. Het meten met geheel gevulde trilholten is niet verschillend van de methoden die hierboven beschreven zijn.

Andere methoden zijn door verschillende onderzoekers beschreven. Sinha en Brown⁴⁹ ontwikkelden een methode waarbij eveneens gebruik gemaakt wordt van een cilindrische holte. Het diëlektricum wordt in de vorm van een staafe in de holte geschoven. De daarvoor ontstane verstemming wordt door het verplaatsen van de kortsluiting gecompenseerd. Uit metingen van de kwaliteitsfactor bij een aantal indringdiepten van het diëlektricum wordt de verlieshoek van het diëlektricum bepaald. Maxwell en Waldron meten met behulp van een z.g. "stripline cavity"^{50,51,52}.

Cohn en Kelly⁵³ passen een resonantiemethode toe waarbij een diëlektricum in een golfpijp wordt gebracht. De afsnijfrequentie in de lege golfpijp is hoger, in het met diëlektricum gevulde deel van de pijp lager dan de meetfrequentie. Buiten het diëlektricum kan de energie zich dus niet voortplanten. Men meet ook hier de resonantiefrekwentie en de kwaliteitsfactor.

De besproken methoden zijn niet specifiek voor het meten van diëlektrica met kleine verlieshoek. Zij worden gebruikt zowel voor het meten van ϵ' van water met een $\tan \delta = \frac{1}{2}$ (bij 30 GHz en

21°C)³⁶ als voor het meten van een verlieshoek van minder dan 10^{-4} (Cyclohexaan 25°C 10 GHz)¹⁹.

2.2 CONSTRUCTIE VAN DE MEETCELLEN

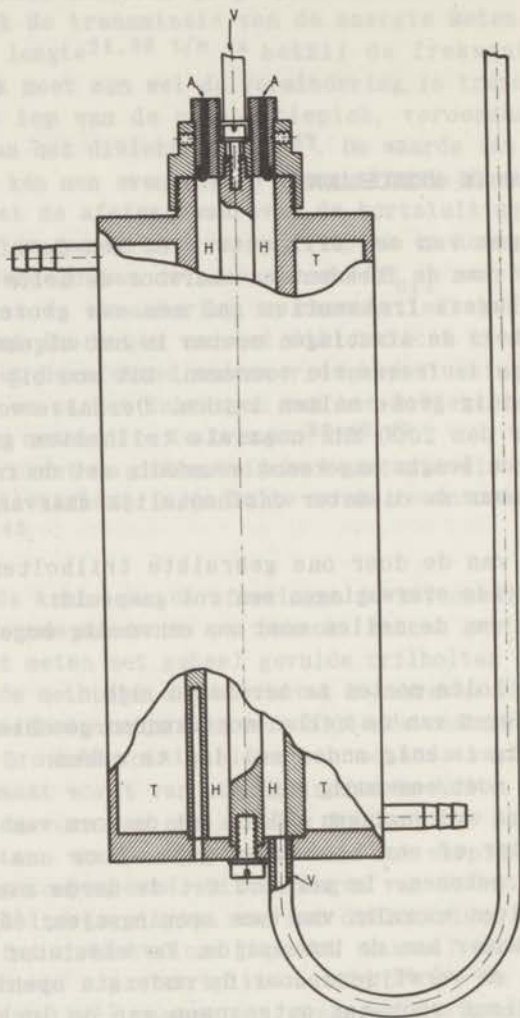
Bij het ontwerpen van een trilholte moet men de afmetingen kiezen aan de hand van de frekventies waarvoor de holte gebruikt zal worden. Bij lagere frekventies zal men een grotere holte moeten kiezen, immers de afmetingen moeten in het algemeen omgekeerd evenredig aan de frekventie toenemen. Dit zou bij die frekventies tot onhandig grote holten leiden. Derhalve worden bij frekventies lager dan 2000 MHz coaxiale trilholten gebruikt, waarvan weliswaar de lengte omgekeerd evenredig met de frekventie moet veranderen, maar de diameter onafhankelijk daarvan gekozen kan worden.

Bij het kiezen van de door ons gebruikte trilholten hebben onder meer de volgende overwegingen een rol gespeeld:

- a) De constructie van de cellen moet zo eenvoudig mogelijk gehouden worden.
- b) De velden in de holte moeten te berekenen zijn.
- c) Het vullen en legen van de cellen moet kunnen geschieden zonder dat het nodig is enig onderdeel los te maken.
- d) Het schoonmaken moet eenvoudig zijn.

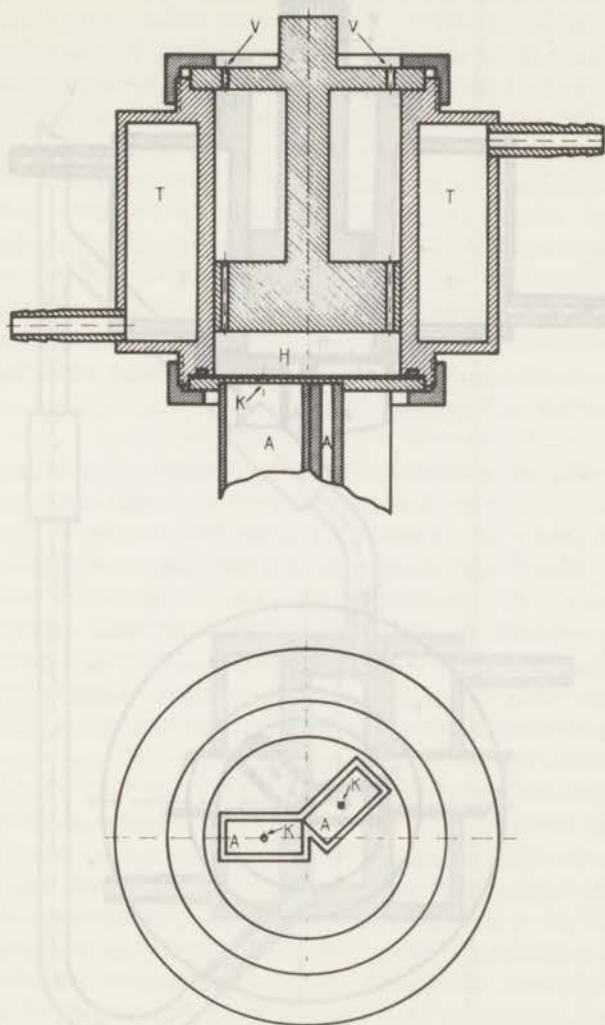
Uit de eerste twee overwegingen volgt, dat de vorm van de trilholten een cilinder of een blok moet zijn. Door ons werd de cilindrische vorm gekozen. In verband met de derde overweging werden twee trilholten voorzien van twee openingetjes, één aan de onderzijde en de ander aan de bovenzijde. De vloeistof kan dan worden ingebracht en verwijderd door de onderste opening. Het bovenste gaatje dient voor het ontsnappen van de lucht en de overtollige vloeistof. Bij de twee andere cellen geschiedt het vullen met behulp van een injectienaald die door een gaatje in het bovenvlak wordt gestoken. In verband met de vierde overweging moeten alle delen van de cellen goed bereikbaar zijn. Dit werd bereikt door de cel gedeeltelijk demontabel te maken.

De cel voor de laagste frekventies werd coaxiaal uitgevoerd. Drie cellen werden gemaakt voor het gebruik bij drie op het laboratorium aanwezige golfgeleider-systemen (X-, K- en Q-band):



Figuur 2-1. Gedeeltelijk opengewerkte tekening van de coaxiale cel

- H trilholte
- V vulbuisjes
- K koppelingen met de aangesloten coaxiale leidingen
- T ruimte voor de thermostreervloeistof



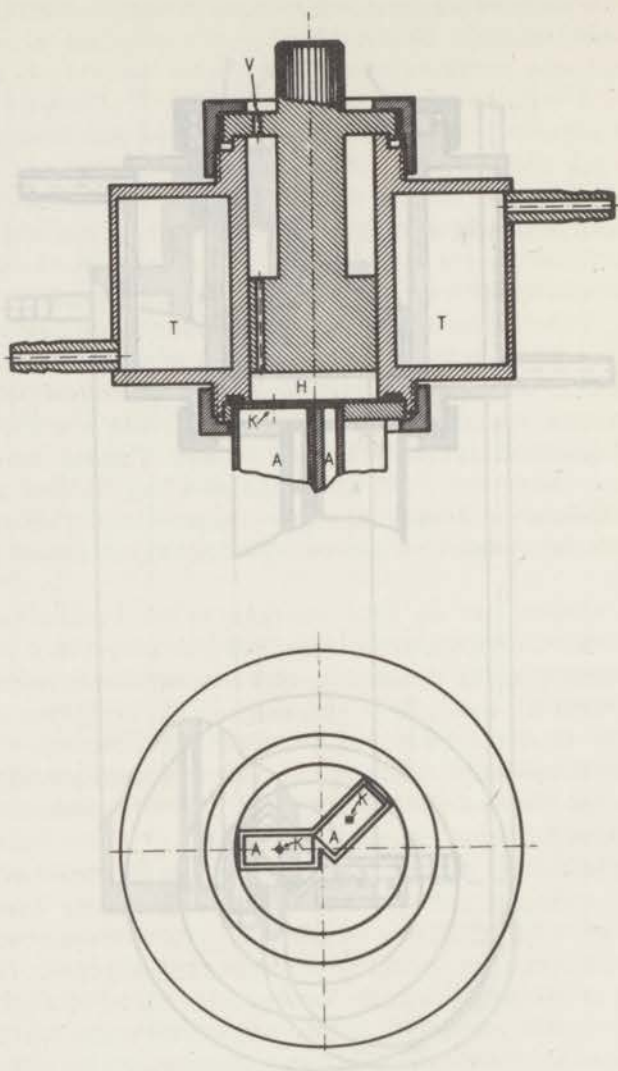
Figuur 2-2. Doorsnede en onderaanzicht van de cel voor de X-band

H trilholte

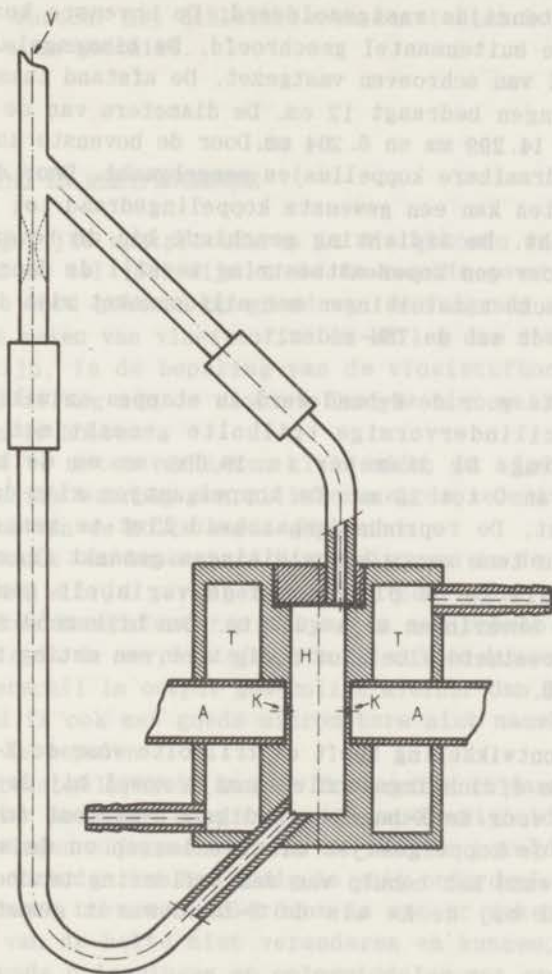
V vulopening

K koppelgaatjes tussen de trilholte en de golfgeleiders

T ruimte voor de thermostreervloeistof



Figuur 2-3. Doorsnede en onderaanzicht van de cel voor de K-band
 H trilholte
 V vulopeningen
 K koppelgaatjes tussen de trilholte en de golfgeleiders
 T ruimte voor de thermostreervloeistof



Figuur 2-4. Doorsnede van de cel voor de Q-band

- H trillholte
- V vulbuisjes
- K koppelgaatjes tussen de trillholte en de golfgeleiders
- T ruimte voor de thermostreervloeistof

- 1) De coaxiale cel werd gemaakt met behulp van pijpen, geleverd door General Radio Co (zie voor gegevens The Gen. Radio Experimenter 37 Nov (1963)). De boven- en onderzijde zijn voorzien van een kortsluiting. Aan de onderzijde is de kortsluiting aan de buitenzijde vastgesoldeerd. De bovenste kortsluiting wordt op de buitenmantel geschroefd. De binnengeleider wordt door middel van schroeven vastgezet. De afstand tussen de twee kortsluitingen bedraagt 12 cm. De diameters van de cilinders zijn resp. 14.299 mm en 6.204 mm. Door de bovenste kortsluiting zijn twee draaibare koppellusjes aangebracht. Door deze lusjes te verdraaien kan een gewenste koppelingsdraad tot stand worden gebracht. De afdichting geschiedt bij de bovenste kortsluiting door een koper-astbestring terwijl de doorgangen van de elektrische aansluitingen met siliconenvet zijn ingesmeerd. Gemeten wordt met de TEM-modes.
- 2) De trilholte voor de K-band werd in etappes ontwikkeld; eerst werd een cilindervormige trilholte gemaakt met variabele kortsluiting. De diameter is 19.098 mm en de hoogte kan variëren van 0 tot 25 mm. De koppelgaatjes zijn in de bodem aangebracht. De reproduceerbaarheid liet te wensen over en daarom zijn twee vaste kortsluitingen gemaakt (resp. 4,98 en 5,32 mm) die in de plaats van de variabele gezet kunnen worden. De ervaringen zijn gunstig. Een bijkomend voordeel is dat de hoeveelheid vloeistof nodig voor een meting tot 2 cc is gereduceerd.
- 3) Eenzelfde ontwikkeling heeft de trilholte voor de X-band door-gemaakt. De afdichtingsproblemen zijn zowel bij de holte voor de K- als voor de X-band bevredigend opgelost door over de bodem met de koppelgaatjes mica te leggen en de aansluiting aan de zijwand met behulp van een teflonring te doen geschieden. Zowel bij de K- als de X-band wordt gemeten met de TE_{111} -mode.
- 4) De cel voor de Q-band is eveneens cilindrisch (diameter 8 mm, hoogte 30 mm). De koppeling geschiedt door gaatjes in de cilinderwand. Deze zijn aangebracht op halve hoogte en tegenover elkaar. De afdichting van deze koppelgaatjes was een probleem. Geprobeerd is afdichten door middel van teflonproppen in de aansluitende golfpijpen. De plastische eigenschappen van teflon zijn er de oorzaak van dat de vloeistof na verloop

van tijd weer langs de propfen gaat lekken. Uiteindelijk zijn micaplaatjes over de koppelgaatjes aangebracht die met lijm vastgezet zijn.

Bij diëlektrische constanten lager dan 2,1 kan de TE_{215} -mode gebruikt worden. Bij diëlektrische constanten hoger dan 2 is de TE_{119} -mode geschikt.

2.3 OPSTELLING EN MEETPROCEDURE

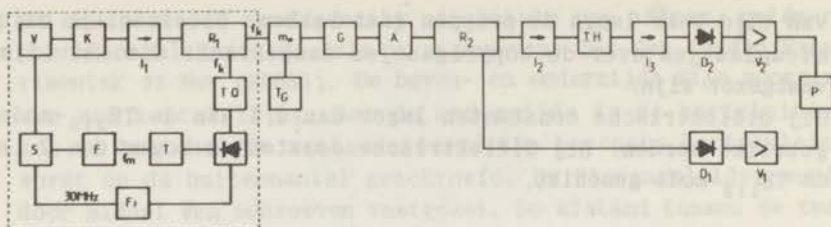
Uit de mogelijke meetprocedures is die gekozen waarbij de afmetingen van de cel vast zijn en de frekwentie gevarieerd wordt. Deze methode werd gekozen op grond van de volgende overwegingen:

- a) Bij het meten van vloeistoffen in cellen die niet geheel gevuld zijn, is de bepaling van de vloeistofhoogte onnauwkeurig, zolang men de vloeistofhoogte niet gelijk maakt aan die van de holte.
- b) Daar de te meten verliezen klein zijn, is afgezien van een constructie waarbij een cilinder met de te meten vloeistof in de as van de holte wordt geplaatst.
- c) Bij gebruik van beweegbare kortsluitingen is de reproduceerbaarheid altijd geringer dan bij een vaste cel. Als men grote kwaliteitsfactoren wil meten met behulp van lengtevariatie is de verplaatsing van de zuiger tussen punten met 3 db verschil in output gewoonlijk kleiner dan 0,01 mm. Deze afstand is ook met goede micrometers niet nauwkeuriger dan op 20% te bepalen.

De instelmogelijkheid van de frekwentie is daarentegen zodanig dat deze geen invloed op de nauwkeurigheid heeft.

De uitvoeringen zijn zodanig dat de holten gevuld en geleegd kunnen worden zonder dat het nodig is enig onderdeel van de holte van zijn plaats te nemen. Hierdoor is men er zeker van dat de afmetingen van de holte niet veranderen en kunnen verschillen tussen verdunde oplossingen en oplosmiddelen met grote precisie worden gemeten.

De gebruikte opstellingen voor de verschillende frekwenties werden volgens eenzelfde principe opgebouwd. De energieleiding geschiedt bij de X-, K- en Q-band met behulp van rechthoekige golfgeleiders en bij de lagere frekwenties door middel van coaxiale kabels. Het blokschema van de opstellingen is in figuur (2-5) weergegeven.



Figuur 2-5 Blokschema van de opstellingen. Voor verklaring van de tekens zie de tekst.

De onderdelen van dit schema zijn als volgt aangeduid:

- V de klystronvoeding. Dit apparaat levert de benodigde gelijkspanningen voor het klystron. Een stabiele werking van het klystron is voor een groot deel afhankelijk van de goede stabilisatie van de door de klystronvoeding geleverde spanningen.
- K het klystron.
- I_1 een isolator (bij de coaxiale apparatuur niet aanwezig).
- R_1 een richtingskoppelaar (bij de coaxiale apparatuur een T stuk met instelbare koppeling). Een gedeelte (1%) van de door het klystron geleverde energie wordt hiermee naar het mengkristal gevoerd.
- T Q een impedantiëtransformator om de energie zo gunstig mogelijk over te dragen op het mengkristal (alleen bij de Q-band aanwezig).
- F een z.g. "Mikrowellen Frequentiedekade" van het fabriek Schomandl (type FD 3). Deze generator levert tussen 300 en 1000 MHz om de 100 KHz een frekwentie die fasevast gestuurd wordt door een kwartskristaloscillator. Deze oscillator heeft een stabiliteit van $1 \times 10^{-7}/24$ uur. Tussen de fasevaste frekwenties is de generator continu instelbaar waarbij een additionele fout van circa 300 Hz wordt geïntroduceerd. Het uitgangsvermogen wordt in het gebied van 700 - 1000 MHz met behulp van een afstembare versterker (type FDV 1) vergroot.
- T een impedantiëtransformator die de door de FD 3 opgewekte energie zo gunstig mogelijk overdraagt op het mengkristal.
- M het mengkristal. Hier wordt een gedeelte van de energie van het klystron gemengd met de energie geleverd door de FD 3. Het kristal heeft niet-lineaire eigenschappen en naast de

- grondfrequentie van de FD 3 zullen ook harmonische aanwezig zijn.
- De bedoeling is, dat een van deze harmonische 30 MHz in frequentie verschilt met de klystronfrequentie.
- Fi een filter dat afgestemd is op 30 MHz.
- S een synkriminator (FDS 30) die de frequentie van circa 30 MHz versterkt en vergelijkt met de 3^o harmonische van een kwartsgestuurde frequentie van 10 MHz dat door de FD 3 wordt afgegeven.
- Al naar gelang de frequentie hoger of lager ligt dan 30 MHz wordt de reflectorspanning die aan het klystron wordt geleverd verhoogd of verlaagd (maximaal 20V) en wel zodanig dat de verschilfrequentie van het klystron en de harmonische van de FD 3 30 MHz bedraagt. Deze frequentie van 30 MHz is fasevast gekoppeld aan de harmonische van de 10 MHz.
- Mo de modulator. Dit is een verzwakker, waarvan de mate van verzwakking van het microgolfsignaal afhankelijk is van een aangelegde spanning. Het signaal wordt hier laagfrequent (circa 1000 Hz) gemoduleerd.
- TG een toongenerator die de spanning voor de modulator levert. De frequentie is circa 1000 Hz.
- G een golflengtemeter gelijk in MHz. Deze meter is alleen aanwezig bij de K-en Q-band.
- A een regelbare verzwakker.
- R₂ een richtingskoppelaar, die een gedeelte van het gemoduleerde signaal afsplitst.
- D₁ een detector, die het gemoduleerde hoogfrequent signaal omzet in een laagfrequent signaal.
- V₁ een laagfrequent versterker die het door D₁ afgegeven signaal versterkt en op een meter zichtbaar maakt. Tevens wordt een gelijkspanning evenredig aan de uitslag van de meter, afgegeven aan een puntschrijver.
- I₂ een isolator om de staande golfverhouding, gezien vanuit de trilholte klein te houden.
- T.H De trilholte, waarvan de resonantiefrequentie en de kwaliteitsfactor gemeten worden.
- I₃ een isolator, waarvan het doel identiek is aan dat van I₂.
- D₂ een detector, die het signaal dat door de trilholte wordt doorgelaten omzet in een laagfrequent signaal.
- V₂ een laagfrequent versterker, die het door D₂ afgegeven signaal versterkt en zichtbaar maakt. Deze versterker is

identiek aan V_1 en geeft eveneens een spanning af aan de puntschrijver.

P de puntschrijver, die achtereenvolgens de twee gelijkspanningen registreert.

Bij metingen onder de 1000 MHz wordt de apparatuur die in het blokschema links van de modulator getekend is vervangen door FD 3 met uitgangsversterker.

De meetprocedure in de Q-band is de volgende:

Met behulp van de afstemknop van het klystron en de reflectorspanning wordt de frekwentie zo geregeld dat de trilholtte in resonantie komt. Het klystron wordt in de top van de resonantiecurve zo stabiel mogelijk afgeregeld. De frekwentie wordt met behulp van de golfmeter bepaald. Men berekent de frekwentie waarop de FD 3 het klystron zal kunnen synchroniseren met behulp van $(\text{klystronfrekwentie} \pm 30 \text{ MHz})/n$ waarin n het nummer van de harmonische van de FD3 is.

Bij de Q-band wordt voor n meestal 36 genomen. De uitgangsversterker en de impedantietransformator T worden zo gesteld dat de meter op de uitgangsversterker die het afgegeven vermogen aanwijst een maximale uitslag heeft. Gewoonlijk vindt men dan na enig variëren van de frekwentie van de FD3 de frekwentie waarbij het klystron wordt gesynchroniseerd. Op de synkriminator wordt dit aangegeven doordat een indicator van rood op groen verspringt. Tevens is een meter aanwezig waarvan de uitslag toeneemt met de sterkte van het mengsignaal en eveneens toeneemt indien het verschil in frekwentie tussen mengsignaal en het 30 MHz referentiesignaal afneemt.

Ter verduidelijking een getallenvoorbeeld:

Men meet met de golflengtemeter G dat de frekwentie van het klystron 33500 MHz is. Men kiest de 36ste harmonische en de frekwentie van die harmonische hoger dan de klystronfrekwentie. De berekende Schomandl-frekwentie is dan ongeveer 913,4 MHz $[(33500 + 30)/36]$. Het klystron, met behulp van deze frekwentie gesynchroniseerd, zal een frekwentie van $(913,4 \times 36 - 30)$ MHz = 33500,4 MHz afgeven. Nadat men de frekwentie ingesteld heeft, maakt men voor het gemak de uitslagen van de twee meters V_1 en V_2 gelijk door de versterkingsfactor van een of beide versterkers te veranderen. (De spanningen afgegeven door V_1 en V_2 noemen we respectievelijk P_1 en P_2 en P_1/P_2 noemen we A). Vervolgens verlaagt men de frekwentie van het klystron zodanig dat P_2 8 à 10 db minder is dan P_1 , zorgt weer voor synchronisatie van het klystron

en laat de waarden van de spanningen afdrukken op de punt-schrijver. Vervolgens verhoogt men de frekwentie van de FD 3 met 0,01 tot 0,5 MHz afhankelijk van de kwaliteitsfactor. (dus van het verschil in frekwentie gebruikt bij de eerste meting en de frekwentie in de top) en zorgt weer voor synchronisatie. Het verschil tussen P_1 en P_2 zal nu geringer zijn. Men laat ook deze waarden afdrukken. Deze procedure herhaalt men tot aan de andere kant van de resonantiepiek het verschil tussen P_1 en P_2 weer 8 à 10 db bedraagt.

De procedure bij de andere frekwenties is overeenkomstig, maar met de noodzakelijke wijzingen in verband met de afwijkende opstellingen.

De frekwentieveranderingen van de FD 3 worden zo gekozen dat men na afloop 20 à 40 waarden verzameld heeft. Deze waarden worden tezamen met gegevens over de frekwenties en enkele andere gegevens op ponskaarten overgebracht.

De algemene vorm van de resonantiepiek is volgens vergelijking (1.20)

$$A = \frac{A_0}{1 + Q^2 \left(\frac{f}{f_0} - \frac{f_0}{f} \right)^2}$$

waarin f_0 de resonantiefrekwentie is, Q de kwaliteitsfactor en A_0 de hoogte van de piek in de top. Met behulp van het computerprogramma Qfac 8 worden die A_0 , f_0 en Q bepaald waarmee de beste aanpassing aan de gemeten A - en f -waarden wordt verkregen.

Het criterium voor de beste aanpassing is dat $\sum_1 (A_1 (\text{gemeten}) + A_1 (\text{berekend}))^2$ minimaal is.

Indien men bij de berekening de nodige van de trilholte en gebruikte mode afhankelijke gegevens meegeeft, wordt tevens ϵ' en ϵ'' berekend.

HOOFDSTUK 3

NAUWKEURIGHEID VAN DE METINGEN

3.1 FOUTENBRONNEN

3.1.1 Het gebruik van de gemeten lengte en diameter

Zoals in hoofdstuk 1 is aangegeven moeten bij de berekening van ϵ' en ϵ'' uit de gemeten resonantiefrequentie en kwaliteitsfactor nog een aantal correcties worden aangebracht. Ook daarna blijven nog foutenbronnen waarvoor geen correctie mogelijk is, zoals temperatuurfluctuatie, over. Dit hoofdstuk over de nauwkeurigheid van de meting zal speciaal betrekking hebben op de factoren die voortvloeien uit het gebruik van golfgeleider-systemen.

De berekening van ϵ' uit de resonantiefrequentie geschiedt met behulp van de formule $\epsilon' = \frac{A}{f_r^2}$ waarbij $A = \frac{C^2}{4} \left\{ \left(\frac{2X_{1m}}{\pi D} \right)^2 + \left(\frac{n}{L} \right)^2 \right\}$

zie (1.4). Het gebruik van de berekende A geeft een afwijking ten opzichte van de literatuurwaarden van circa 1,0% voor ϵ' bij gebruik van de TE_{119} in de Q-band holte en afwijkingen van 0,7 tot 0,3% bij de andere frequenties. A wordt berekend op grond van de afmetingen van de cel (D en L in de formule). Behalve dat A aldus temperatuurafhankelijk wordt, introduceert men hiermee ook de onnauwkeurigheid van L en D in A. De afmetingen van de cellen zijn te bepalen op 0,01 mm, wat bij een cel van bijv. 2 cm diameter neerkomt op 0,05%; dit levert dan een onnauwkeurigheid van 0,1% in ϵ' op. De onnauwkeurigheid van de gemeten diëlektrische constanten kunnen hiermee niet verklaard worden.

Bij de afleiding van de formule van de resonantiefrequentie wordt er van uitgegaan dat de plaats waar de golf gereflecteerd wordt, nauwkeurig samenvalt met het oppervlak van de wand. In het algemeen wordt er wel een verschil gevonden in die zin, dat het gemeten reflectievlak in het metaal schijnt te liggen. Tevens

wordt in het algemeen gevonden^{10, 54, 55, 56}, dat de voortplantings-snelheid van de elektromagnetische golf in een transmissielijn lager is dan de berekende. Bovendien moet men rekening houden met de invloed van koppelgaatjes of -lusjes, vulopeningen en, bij twee trilholten, met het materiaal dat voor het vloeistofdicht maken in de holte aanwezig is. Dit zou een mogelijke verklaring van de afwijkingen van de gemeten en berekende ϵ' waarden kunnen zijn. Men kan echter A ook bepalen door een vloeistof waarvan de diëlektrische constante bekend is, te meten bijv. heptaan, cyclohexaan, benzeen. Bij deze ijking dient men rekening te houden met het feit dat temperatuursvariatiës tijdens de meting nu via de temperatuurscoëfficiënt van de diëlektrische constante van de ijkvloeistof een onnauwkeurigheid van A opleveren. Indien men aanneemt dat de temperatuur op $0,5^{\circ}\text{C}$ constant gehouden wordt, moet men in het geval van cyclohexaan, $\frac{d\epsilon}{dt} = -0,0016$, een reproduceerbaarheid van circa 8×10^{-5} verwachten. Dit wordt ook gevonden.

3.1.2 De aangesloten transmissielijnen

Een factor waarvan de invloed op de nauwkeurigheid vrij gemakkelijk is na te gaan, is de koppeling van de holte aan de transmissielijnen.

Uit formule (1.3) volgt voor een transmissieschakeling

$$\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{Q_a} + \frac{1}{Q_{\text{ext } 1}} + \frac{1}{Q_{\text{ext } 2}} \quad ; \text{ op analoge wijze wordt gesteld}$$

$Q_a/Q_{\text{ext } 1} = \beta_1$ en $Q_a/Q_{\text{ext } 2} = \beta_2$. Daar de aansluitingen gelijk zijn wordt $\beta_1 = \beta_2 = \beta$ genomen. Men kan schrijven $\frac{1}{Q_1} = \frac{1}{Q_a}(1+2\beta)$.

Uit metingen van het transmissieverlies van de holte kan men $4\beta_1\beta_2 = (2\beta)^2$ bepalen en Q_a corrigeren voor de koppelingsverliezen. Uit correcties voor Q_a zijn de correcties op ϵ' en ϵ'' te berekenen. Heeft men twee metingen gedaan met behulp van dezelfde mode en is de diëlektrische constante van het medium in de holte in beide gevallen nagenoeg gelijk, dan is Q_{ext} in beide gevallen gelijk (zie Slater, hoofdstuk VII 3-3).

Indien men bij twee vloeistoffen een verschilmeting uitvoert dwz. $\Delta\epsilon' = \epsilon'_1 - \epsilon'_2$ en $\Delta\epsilon'' = \epsilon''_1 - \epsilon''_2$ bepaalt, dan kan men schrijven:

$$(\epsilon'_1 \approx \epsilon'_2 \text{ en } \Delta\epsilon'' = \epsilon''_1 - \epsilon''_2) \quad \frac{\epsilon'_1}{Q_{a1}} - \frac{\epsilon'_2}{Q_{a2}} = \epsilon'_2 \left(\frac{1}{Q_{a1}} - \frac{1}{Q_{a2}} \right)$$

Voor de twee metingen geldt dan resp. $\frac{1}{Q_{a_1}} = \frac{1}{Q_{1_2}} - \frac{2}{Q_{ext}}$ en $\frac{1}{Q_{a_2}} = \frac{1}{Q_{1_2}} - \frac{2}{Q_{ext}}$. Bij verschilmetingen geldt dan $\frac{1}{Q_{a_1}} - \frac{1}{Q_{a_2}} = \frac{1}{Q_{1_1}} - \frac{1}{Q_{1_2}}$. Het blijkt dus dat de koppelingsverliezen niet van belang zijn voor metingen van verschillen van diëlektrische verliezen.

Meet men geen verschillen dan kan men Q_a als volgt uit de gemeten Q_1 berekenen: $\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_1} - \frac{2\beta}{Q_a}$; als $\frac{\beta}{Q_a}$ klein is, kan men dit ver-

vervangen door
$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_1} - \frac{2\beta}{Q_1} \quad (3.1).$$

Voor ϵ'' wordt dit $\epsilon'' = \epsilon' \left(\frac{1}{Q_1} - \frac{2\beta}{Q_1} \right)$. (3.2).

Voor de berekening van de invloed van de koppeling op ϵ' kan men gebruik maken van vergelijking (1.15) waaruit volgt:

$$\frac{\omega_0 - \omega_r}{\omega_r} = \frac{\beta}{Q_a} \left(\frac{X_g}{Z_0} + \frac{X_1}{Z_0} \right), \text{ terwijl } \epsilon' = \frac{A}{f_0^2};$$

als ϵ' berekend wordt met de gemeten resonantiefrequentie (f_r) moet men schrijven

$$\epsilon' = \frac{A}{(f_r)^2} \left[1 - \frac{2\beta}{Q_a} \left(\frac{X_g}{Z_0} + \frac{X_1}{Z_0} \right) \right].$$

Noemt men $\frac{A}{f_0^2} : \epsilon'_{corr}$ en $\frac{A}{f_r^2} : \epsilon'_{exp}$, dan krijgt men dus

$$\frac{\epsilon'_{exp} - \epsilon'_{corr}}{\epsilon'_{exp}} = \frac{2\beta}{Q_a} \left(\frac{X_g}{Z_0} + \frac{X_1}{Z_0} \right).$$

Indien $\frac{X_g}{Z_0} = \frac{X_1}{Z_0}$ en $\left| \frac{X_1}{Z_0} \right| = 0,2$ gesteld wordt (vergelijk (1.18) en

(1.19)) krijgt men
$$\left| \frac{\epsilon'_{exp} - \epsilon'_{corr}}{\epsilon'_{exp}} \right| = 0,8 \frac{\beta}{Q_a} \quad (3.3).$$

Het quotiënt van de gemeten β en Q_1 zijn voor verschillende frequenties vermeld in tabel (3-1). Tevens is nagegaan hoe groot Q_a is als de gemeten Q_1 333 bedraagt, terwijl in de laatste kolom de relatieve afwijking in procenten is vermeld.

Tabel 3-1

Invloed van de koppelfactoren op de gemeten kwaliteitsfactor

Frekwentie (MHz)	$\beta/Q_1 \times 10^6$	Q_2	$(Q_a/Q_1 - 1) \times 100$
875	5	334	0,3
2600	60	347	4,2
3500	55	346	3,9
X-bandholte (TE ₁₁₁ mode)	1	334	0,1
K-bandholte (TE ₁₁₁ mode)	5	334	0,4
Q-bandholte (TE ₁₁₉ mode)	28	339	1,8

Zoals uit formule (3.2) blijkt kan men de correctie voor ϵ'' gemakkelijk berekenen. Voor ϵ' is dit moeilijker; gewoonlijk zijn X_1 en X_g immers niet te bepalen. Wel kan de absolute waarde van de reflectiecoëfficiënt bepaald worden. Daarmee zijn grenzen aan te geven waarbinnen X_1 en X_g moeten liggen. Een maximum in de afwijking van ϵ' is dan daarmee aan te geven (zie formule (3.3)).

3.1.3 Signaal-ruisverhouding

De sterkte van het signaal dat aan de kristaldetector wordt toegevoerd moet boven een zekere grens liggen. Als het signaal te klein is, wordt de ruis een storende factor. Er zijn drie belangrijke oorzaken waardoor het signaal zo klein wordt dat de ruis storend werkt; de meest voor de hand liggende oorzaak is, dat de generator een te klein vermogen heeft. Een tweede factor, die van belang is, is de kwaliteitsfactor. Als de Q laag is, is het rendement van de transmissie door de holte ook laag. Tevens is het detectierendement van belang. Bij de besproken opstellingen is het gevaar voor het optreden van deze storing aanwezig bij de Q-band en bij de metingen aan de coaxiale holte met de Schomandl

FD 3 als generator (825 - 880 MHz). In het laatste geval mag de Q niet lager zijn dan circa 200.

De aanwezigheid van een kleine signaal-ruis verhouding, dwz. een relatief hoog ruisniveau, uit zich in een onrustige meteraanwijzing; tevens is de ingestelde stand van de versterker een aanwijzing. Als het totale gedetecteerde signaal voor een niet te verwaarlozen deel uit ruis bestaat en de berekening wordt uitgevoerd alsof het ruisniveau nul is, dan zal de berekende kwaliteitsfactor te laag zijn. Het berekende diëlektrische verlies is dan groter dan het werkelijke. Dit effect wordt groter naarmate het verlies groter, dwz. het te meten signaal kleiner wordt. Het probleem is in principe te ondervangen door een signaalbron met groter vermogen te gebruiken en/of de bandbreedte bij de detectie te verminderen. Blijft het signaal voldoende boven de ruis dan is deze fout te verwaarlozen.

3.1.4 Kristalwet

Indien de microgolfenergie niet te groot is, is de gelijkgerichte spanning die door de kristaldiode wordt afgegeven evenredig met de tweede macht van het elektrische veld van het microgolfsignaal. Wordt het te detecteren signaal te groot dan is de afgegeven spanning niet meer evenredig met de tweede macht, maar met een macht die, naarmate de signaalsterkte toeneemt, geleidelijk kleiner wordt. Dit is eenvoudig te voorkomen door in het systeem een verzwakker op te nemen.

3.1.5 Verliezen in de wand en afwijkingen van de ideale cilindervorm.

De verliezen tengevolge van het eindige geleidingsvermogen van de wand van de trilholten hebben invloed zowel op de resonantiefrequentie als op de kwaliteitsfactor. Uit de theoretische beschouwingen kan men het volgende afleiden:

In een TEM-mode wordt het magnetisch veld gegeven door
$$H = \frac{H_0}{2\pi r} \cos\left(2\pi \frac{z}{\lambda}\right);$$
 men kan Q_w berekenen uit $Q_w = \frac{2 \int H_a^2 dv}{\delta \int H_a^2 ds}$ waarin δ de indringdiepte is (zie (1.13)). Voor andere modes is een dergelijke berekening evenzeer mogelijk, zij het dat wat meer rekenwerk nodig is.

Deze berekende waarde van de Q_w is altijd hoger dan de gemeten waarde, daar bij de berekening een ideaal glad oppervlak wordt verondersteld. Andere afwijkingen van de ideale vorm zullen eveneens de kwaliteitsfactor beïnvloeden. Het is bijvoorbeeld bij de coaxiale holte niet mogelijk de lengte van de binnen- en buitengeleider precies aan elkaar gelijk te maken, zodat tussen een van beide en het bovenoppervlak een spleet zal zijn. Voor alle holten geldt, dat als de eindvlakken niet evenwijdig aan elkaar zijn of scheef op de cilinderas staan, dit invloed zal hebben. Indien de vorm van de doorsnede enigszins elliptisch is, kunnen modes die in een ideale holte gedegenerereerd zijn enigszins ten opzichte van elkaar verschuiven, hetgeen twee dicht bij elkaar gelegen modes oplevert (zie verder ook onder 3.1.6). Deze laatste foutenbron is hier niet van belang omdat het meten met behulp van een dergelijke mode (bijv. TE_{011}) is vermeden.

De feitelijke waarde van Q_w is te bepalen door de kwaliteitsfactor van een trilholtte te meten met een verliesvrij diëlectricum: stikstof is een geschikte keus, terwijl ook cyclohexaan tot in de hoogste gebruikte frekwentie voldoet. Het gebruik van stikstof heeft als konsekventie dat de resonantiefrekventie hoger komt te liggen ($\epsilon \approx 1$). Bij de X-band en de K-band wordt bij de metingen de TE_{111} -mode gebruikt; de resonantiefrekventie van stikstof in deze mode komt boven het bereik van de klystrons, zodat meting met stikstof niet mogelijk is.

Bij de Q-band wordt in de TE_{119} -mode gemeten: hier kan men wel stikstof meten, mits men een lagere mode dan de TE_{119} gebruikt. Wil men voor de coaxiale holte Q_w berekenen dan is het nodig δ en de afmetingen van de holte te kennen. De holte is van binnen verzilverd. Het geleidingsvermogen van zilver bij 25°C is: $\sigma = 6 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$, $\mu = 1,257 \times 10^{-6} \text{H m}^{-1}$. Men kan dan δ berekenen uit

$$\delta = \left(\frac{2}{\omega \mu \sigma} \right)^{1/2}. \text{ Met } L = 0,12 \text{ m, } b = 0,0143 \text{ m en } \frac{b}{a} = 2,303 \text{ (a en b zijn}$$

de diameter van resp. de binnen- en buitengeleiders) krijgt men dan $Q = 6,51 \times 10 \times \left(\frac{n}{F\epsilon} \right)^{1/2}$ (waarin n het aantal halve golflengten van de staande golf in de holte aangeeft). Voor stikstof bij 2490 en 3734 MHz berekent men dan $Q_w = 2605$ resp. 3139. Voor cyclohexaan bij 2631 en 3507 MHz berekent men $Q_w = 2671$ resp. 3077. De meting van de kwaliteitsfactor voor stikstof en cyclohexaan bij 25°C , gecorrigeerd voor de externe kwaliteitsfactor, levert:

voor stikstof bij 2409 en 3734 MHz: 781 en 861

voor cyclohexaan bij 2631 en 3507 MHz: 913 en 814.

Deze resultaten zijn samengebracht in tabel (3-2).

Tabel 3-2

Gemeten en berekende kwaliteitsfactoren

Frekwentie (MHz)	Q_w theor	Q_w exp	$Q_{w\text{exp}}/Q_{w\text{theor}}$	diëlektricum
3734	3191	861	0,270	stikstof
3507	3077	814	0,265	cyclohexaan
2631	2671	913	0,342	cyclohexaan
2490	2605	861	0,331	stikstof

De overeenkomst tussen de berekende en gemeten waarde is slecht, zoals voorgaande beschouwingen reeds deden verwachten. Van het effect dat het niet volkomen glad zijn van het oppervlak heeft, kan men zich als volgt een indruk vormen. Van de binnen- en buitengeleider van de coaxiale holte worden toleranties opgegeven van $16 \times 10^{-7} \text{m}$ en $36 \times 10^{-7} \text{m}$. De indringdiepte van het elektromagnetische veld in het zilver is circa $13 \times 10^{-7} \text{m}$ bij 2600 MHz, zodat deze variatie voldoende is om een flinke afname van de kwaliteitsfactor te verklaren. Van de andere afwijkingen van de ideale vorm zijn in het geheel geen gegevens bekend; zij zullen echter eveneens de kwaliteitsfactor verlagen. Bij bekende Q_w zijn nu dus de gemeten waarden voor ϵ'' te corrigeren voor het verlies

in de wanden met behulp van $\epsilon'' = \epsilon' \left(\frac{1}{Q_a} - \frac{1}{Q_w} \right)$. Voor de meting

van verschillen in ϵ'' zijn deze effecten dus niet van belang daar de fouten dan gecompenseerd worden. Als men de absolute waarde van ϵ'' wil meten moet men eerst met een verliesvrij diëlektricum met ongeveer gelijke ϵ' de verliezen van de wand meten en vervolgens de gemeten verliezen daarmee corrigeren. Bijvoorbeeld: Voor de X-band holte kan men bij 8500 MHz Q_w gelijk nemen aan 2800. De correctie in ϵ'' wordt dan $0,7 \times 10^{-3}$. Bij de coaxiale holte bij 2500 MHz kan men $Q_w = 880$ stellen. De correctie in ϵ'' wordt dan $2,3 \times 10^{-3}$. De gemeten Q_a is vaak meer dan de helft van de waarde van Q_w , zodat het noodzakelijk is Q_w nauwkeurig te kennen om ϵ'' nauwkeurig te bepalen. Een voorbeeld van het gebruik van deze methode vindt men in onderstaande tabel waar voor drie frekwenties het diëlektrische verlies van benzeen wordt bepaald.

Tabel 3-3

Het diëlektrische verlies van benzeen bij enkele microgolf-frekwenties

Frekw. (MHz)	Q_L	$10^6/Q_L$	Frekw. (MHz)	Q_L	$10^6/Q_L$	$10^6 \tan \delta$	Lit. ¹⁹⁾
	(C_6H_{12})	(C_6H_{12})		(C_6H_6)	(C_6H_6)	(C_6H_6)	(C_6H_6)
8647	2808	356	8139	1658	603	257	317
24005	1585	631	22596	716	1397	766	881
35029	1640	610	34488	508	1969	1346	1346

De invloed van de verliezen aan de wand op ϵ' is te berekenen met vergelijking (1.14) $\omega_o = \omega_a \left(1 - \frac{1}{2Q_w}\right)$ en $\epsilon' = \frac{A}{\omega_o^2}$ waaruit volgt

$$\epsilon' = \frac{A}{\omega_a^2} \left(1 + \frac{1}{Q_w}\right).$$

Voor de coaxiale holte kan men bij 2500 MHz Q_w op circa 880 stellen; hieruit volgt voor de relatieve correctie $\frac{\delta\epsilon'}{\epsilon'} = 1,14 \times 10^{-3}$.

Voor de X-bandholte bij 8500 MHz kan men $Q_w = 2800$ nemen en $\frac{\delta\epsilon'}{\epsilon'} = 0,35 \times 10^{-3}$. Evenals voor δ is deze factor bij verschillende metingen niet van belang.

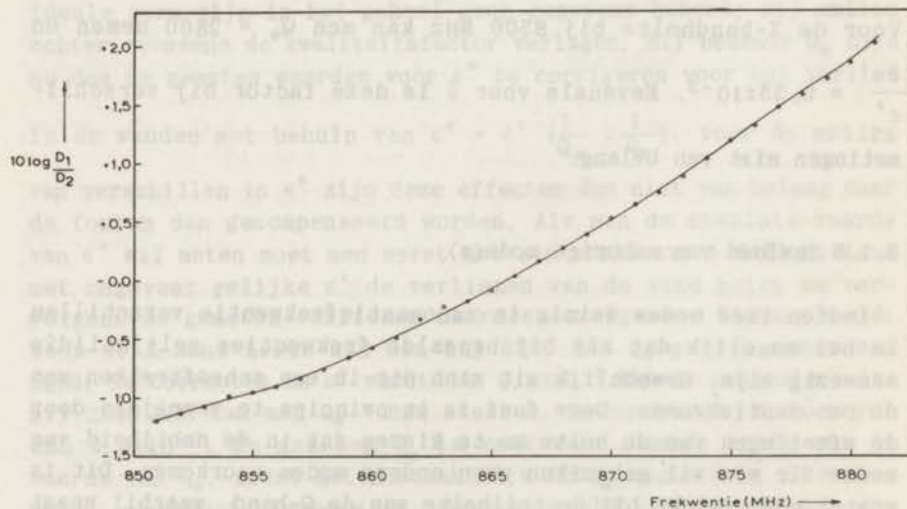
3.1.6 Invloed van naburige mode(s)

Indien twee modes weinig in resonantiefrekwentie verschillen is het mogelijk dat zij bij bepaalde frekwenties gelijktijdig aanwezig zijn. Gewoonlijk uit zich dit in een scheeffrekken van de resonantiekromme. Deze fout is in principe te vermijden door de afmetingen van de holte zo te kiezen dat in de nabijheid van modes die men wil gebruiken geen andere modes voorkomen. Dit is echter niet gelukt bij de trilholte van de Q-band, waarbij naast de gebruikte TE_{119} -mode een andere mode aanwezig is (TE_{311}). Er is daarna een kleine holte gemaakt, dwz., minder modes

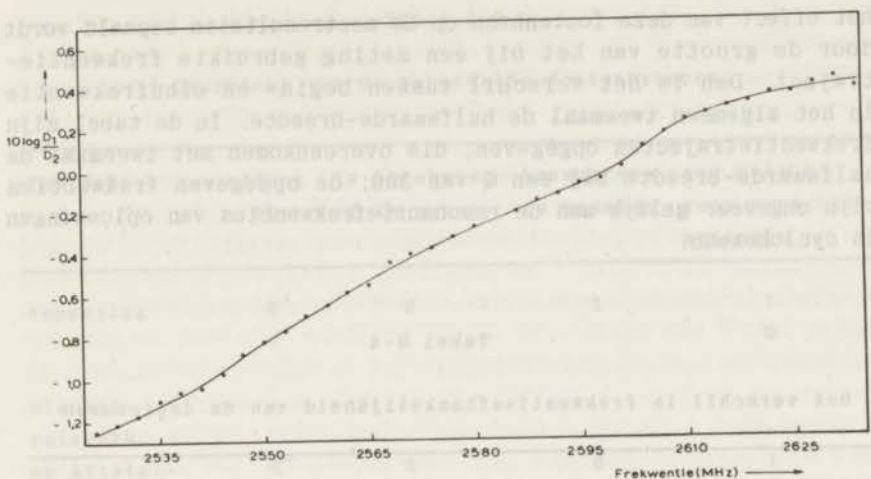
mogelijk in het gebruikte frequentiegebied, waarbij dit probleem was ondervangen ($D = 8,5$ mm, $L = 5,3$ mm). Het vloeistof-dicht maken van de cel bleek echter een onoverkomelijk probleem, zodat de metingen uiteindelijk toch met de eerste cel zijn uitgevoerd. De fouten die hierdoor ontstaan worden geschat op maximaal $0,5 \times 10^{-3}$ in ϵ' en 5% in ϵ'' , ondanks het feit dat de amplitude van de TE_{119} mode vele malen groter is dan die van de TE_{311} mode. De moeilijkheid treedt alleen op bij de TE_{119} mode in de Q-band. Kan men een andere mode gebruiken, bijv. de TE_{215} (zie metingen aan heptaan, niet in dit proefschrift opgenomen), dan is deze holte bruikbaar zonder dat een extra fout geïntroduceerd wordt.

3.1.7 Verschil in frequentieafhankelijkheid van de detectoren

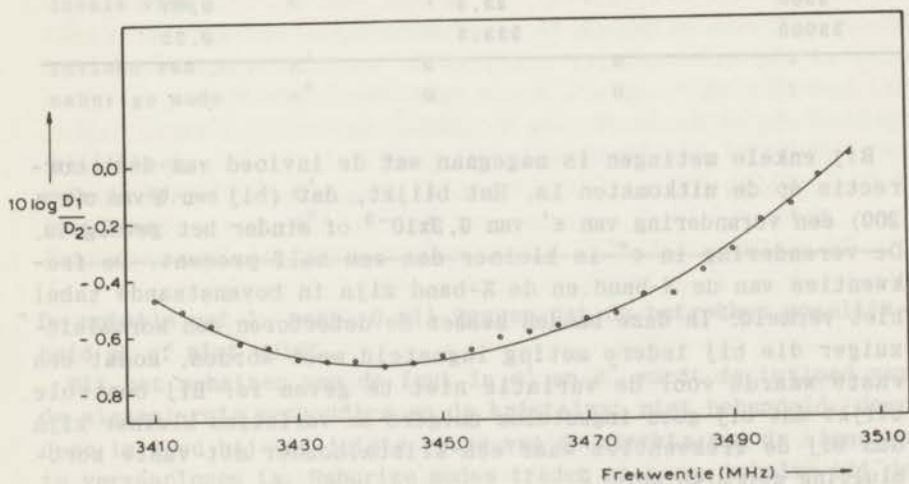
Indien de variatie van het rendement van de twee detectoren bij veranderen van de frequentie niet gelijk is, zal de gemeten transmissiepiek hier invloed van ondervinden. Andere frequentieafhankelijke elementen die tussen de twee detectoren aanwezig zijn beïnvloeden eveneens het patroon. Men kan dit effect meten door de trilholtte uit de opstelling te verwijderen en de signalen die de detectoren afgeven te bepalen als functie van de frequen-



Figuur 3-1. Verschil in frequentieafhankelijkheid tussen twee detectoren van 851 MHz tot 882 MHz.



Figuur 3-2. Verschil in frekwentieafhankelijkheid tussen twee detectoren van 2525 MHz tot 2635 MHz



Figuur 3-3. Verschil in frekwentieafhankelijkheid tussen twee detectoren van 3410 MHz tot 3506 MHz

tie. Voor de resultaten zie de grafieken van de gelijkloop van de detectoren (zie fig. (3-1), fig. (3-2) en fig. (3-3)). Bij de beoordeling van deze grafieken is het van belang te bedenken dat

het effect van deze foutenbron op de meetresultaten bepaald wordt door de grootte van het bij een meting gebruikte frekwentietraject. Dan is het verschil tussen begin- en eindfrequentie in het algemeen tweemaal de halfwaarde-breedte. In de tabel zijn frekwentietrajecten opgegeven, die overeenkomen met tweemaal de halfwaarde-breedte bij een Q van 300; de opgegeven frequenties zijn ongeveer gelijk aan de resonantiefrequenties van oplossingen in cyclohexaan.

Tabel 3-4

Het verschil in frequentieafhankelijkheid van de detectoren

Frequentie (MHz)	Frekwentietraject (MHz)	Variatie in decibels
875	5,8	0,85
2600	17,3	0,21
3500	23,3	0,57
35000	233,3	0,25

Bij enkele metingen is nagegaan wat de invloed van deze correctie op de uitkomsten is. Het blijkt, dat (bij een Q van circa 200) een verandering van ϵ' van $0,3 \times 10^{-3}$ of minder het gevolg is. De verandering in ϵ'' is kleiner dan een half procent. De frequenties van de X-band en de K-band zijn in bovenstaande tabel niet vermeld. In deze banden hebben de detectoren een kortsluitzuiger die bij iedere meting ingesteld moet worden, zodat een vaste waarde voor de variatie niet te geven is. Bij controle blijkt dat bij goed ingestelde zuigers de variaties kleiner zijn dan bij de frequenties waar een kristalhouder met vaste kortsluiting gebruikt wordt.

3.2 SCHATTING VAN DE NAUWKEURIGHEID VAN DE METING

Een schematisch overzicht van de beweringen van deze paragraaf is hierbij afgedrukt.

Tabel 3-5

Overzicht van de behandelde foutenbronnen

foutenbron	effect op	te berekenen of te meten	bovengrens te bepalen	van belang voor verschill-metingen
koppeling	ϵ'	0	1	1
	ϵ''	1		0
signaal- ruisverh. en kristal- wet	ϵ''	0	0	1
Q_w en afwij- king van de ideale vorm	ϵ'	1		0
	ϵ''	1		0
invloed van naburige mode	ϵ'	0	0	1
	ϵ''	0	0	1
gelijkloop van de de- tectors	ϵ'	1		1
	ϵ''	1		1

De notatie met 1, resp. 0 wil zeggen dat de betrokken mogelijk-
heid al of niet geldt.

Bij het schatten van de fout in ϵ' en ϵ'' wordt de invloed van
de signaal-ruis verhouding en de kristalwet niet behandeld, daar
deze invloed bij een juiste keuze van de sterkte van de signalen
te verwaarlozen is. Naburige modes treden niet op, behalve bij de
Q-band. Dit levert alleen daar een extra onnauwkeurigheid.

FOUTEN IN DE DIELEKTRISCHE CONSTANTE

Volgens tabel (3-5) zijn voor de berekening van ϵ' van belang:
de koppeling, Q_w en afwijking van de ideale vorm, de gelijkloop

van de detectoren en de celconstante. De invloed van de verliezen aan de wand en de niet ideale cilindervorm is niet te berekenen en moet uit andere metingen worden geschat. Indien men stoffen ter beschikking heeft met weinig verlies en met een diëlektrische constante die weinig verschilt van de stof die men wil meten, is een nauwkeurige schatting mogelijk; anders moet men middelen tussen waarden uit verschillende metingen. De invloed van de koppeling is volgens de voorafgaande paragrafen te bepalen en op maximaal $0,5 \times 10^{-3}$ te stellen, terwijl het verschil in frekwentieafhankelijkheid van de detectoren een invloed van maximaal $0,3 \times 10^{-3}$ kan geven.

Als men de celconstante berekent uit de afmetingen van de cel komt er een fout van 0,5% tot 1,0% (zijnde de onnauwkeurigheid in A) en van circa 0,13% (de invloed van de verliezen van de wand) bij. IJkt men de celconstante met een vloeistof met een bekende diëlektrische constante, dan bereikt men, dat in de celconstante tevens de correctie voor de wandverliezen verdisconteerd is.

Bij meting met de berekende celconstante komt men op een fout van $(0,3 + 0,05) \times 10^{-3} + (1 + 0,12)\%$. Bij verschilmetingen heffen een aantal fouten elkaar op, de totale fout wordt veel geringer dan de som van de fouten in de afzonderlijke diëlektrische constanten. De celconstante heeft op de verschilwaarde eenzelfde procentuele invloed als op de afzonderlijke metingen en de invloed van de wandverliezen is gecompenseerd. Het teken van de correctie, die door de onvolmaakte gelijkloop van detectoren moet worden aangebracht, zal voor beide metingen gewoonlijk dezelfde zijn. De fout in het verschil zal gelijk zijn aan het verschil van de fouten die in de afzonderlijke metingen aanwezig zijn. Als men deze niet berekent, kan men veiligheidshalve de fout gelijk stellen aan de genoemde bovengrens. Dit wordt vermeerderd met tweemaal de mogelijke fout tengevolge van de koppeling. Men komt dan voor een verschilmeting tot een fout van $0,4 \times 10^{-3}$ in $\Delta \epsilon'$ vermeerderd met 1% van $\Delta \epsilon'$ voor het geval dat men de berekende celconstante wordt gewerkt.

FOUTEN IN HET DIËLEKTRISCHE VERLIES

Het diëlektrische verlies wordt berekend uit het product van de tangens van de diëlektrische verlieshoek en de diëlektrische constante. Uit het voorgaande is gebleken dat afgezien van de celconstante de fouten in ϵ' kleiner zijn dan 3‰. Ten opzichte

van de fouten in $\tan \delta$ is dit te verwaarlozen; de relatieve fouten in ϵ'' zijn dus gelijk aan die van $\tan \delta$. De opmerkingen die bij het schatten van de invloed van de Q_w op ϵ' zijn gemaakt, zijn ook hier van toepassing, met dien verstande dat de invloed nu veel groter is.

De grootte van de fout bij de coaxiale holte is circa $2,3 \times 10^{-3}$, bij de X-band holte $0,7 \times 10^{-3}$ en bij de K-band en Q-band holte $1,4 \times 10^{-3}$. De invloed van de koppeling is te berekenen en bedraagt circa $0,1 \times 10^{-3}$.

De invloed van het onvolmaakte gelijklopen van de detectoren is bepaald en gebleken kleiner te zijn dan circa 0,5%. Neemt men de invloed van de berekende celconstanten ook in de beschouwing op dan moet hier 0,5 à 1,5% bijgeteld worden.

De totale fout wordt voor de Q-band $1,5 \times 10^{-3} + 1,5\%$, voor de K-band $1,5 \times 10^{-3} + 1\%$ en voor de X-band $0,8 \times 10^{-3} + 1\%$. Indien men de celconstante door ijking bepaalt wordt dit achtereenvolgens $1,5 \times 10^{-3} + 0,5\%$; $1,5 \times 10^{-3} + 0,5\%$; $0,8 \times 10^{-3} + 0,5\%$.

Meet men verschillen, dan wordt de invloed van de verliezen aan de wand en de invloed van de koppeling gecompenseerd. Daar echter de getallen die men van elkaar aftrekt om de gewenste $\Delta \epsilon''$ te vinden vaak groter zijn dan $\Delta \epsilon''$ zelf, is de invloed van de resterende fouten groot.

Voor representatieve waarden als bijv. $\epsilon''_1 = 3 \times 10^{-3}$ en $\epsilon''_2 = 2 \times 10^{-3}$, wordt (indien de fouten in ϵ''_1 en ϵ''_2 beide 0,5% zijn) de fout in $\Delta \epsilon''$ 2,5%. Indien de celconstante is berekend, moet men hier nog 1% bij tellen. Het voorafgaande wordt in tabel (3-6) samengevat.

De totale fout is verkregen door de partiële fouten op te tellen. De opgegeven waarde is dus een bovengrens, en niet een waarschijnlijkheid. Voor deze methode is gekozen om een niet te gunstige voorstelling van zaken te geven, gezien het feit dat een aantal foutenbronnen niet in de beschouwing zijn opgenomen.

Aan de in de tabel aangegeven waarden moet geen algemene geldigheid worden toegekend. De grootte van de mogelijke fout is voor ieder meetresultaat verschillend en te berekenen aan de hand van bovenstaande gegevens.

3.3 TESTMETINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN BROOMBENZEEEN IN CYCLOHEXAAN

Een controle op de nauwkeurigheid is te verkrijgen door het meten van een systeem met een bekend, en bij voorkeur eenvoudig

Tabel 3-6

Onnauwkeurigheden in ϵ' en ϵ''

	ϵ'	ϵ''	$\Delta \epsilon'$	$\Delta \epsilon''$
Onnauwkeu- righeid	$0,35 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3} + 0,5\%$	$0,4 \times 10^{-3}$	2,5%
Extra voor berekende celconstante	1,1%	1%	1%	1%
Extra voor Q-band	$0,5 \times 10^{-3}$	5%	$0,5 \times 10^{-3}$	5%

relaxatiegedrag. Uit de literatuur is bekend dat broombenzenen één enkele relaxatietijd heeft. Daarom werden door ons een aantal oplossingen van broombenzenen in cyclohexaan gemeten met resp. 1,000, 0,748, 0,484, en 0,227 gewichtsprocenten broombenzenen. Gemeten werd bij de eerder genoemde zes frekwenties en bij 100 kHz. Bij 100 kHz werd een cilindercondensator in een brugschakeling gebruikt. Voor enkele resultaten zie de tabellen (3-9) en (3-10).

Met behulp van een kleinste kwadraten criterium werd steeds de rechte lijn, die bij een stel metingen bij verschillende concentraties behoort, bepaald.

De hellingen a' en a'' van deze lijnen geven de afhankelijkheid van ϵ' en ϵ'' van de gewichtsfractie broombenzenen weer volgens $\epsilon' = \epsilon'_{opl.} + a'w$ en $\epsilon'' = \epsilon''_{opl.} + a''w$; hier is w de gewichtsfractie broombenzenen. De resultaten zijn in tabel (3-7) vermeld. De grootste afwijkingen tussen gemeten en berekende waarde, zijn voor iedere frekwentie vermeld, evenals de standaarddeviaties.

Vergelijkt men de afwijkingen met de waarden die genoemd staan in tabel (3-7) dan ziet men dat alle afwijkingen beneden de daar gestelde bovengrenzen blijven.

Zoals reeds vermeld is, wordt aangenomen dat het relaxatiegedrag van broombenzenen met één enkele relaxatietijd beschreven kan worden. Daarom werden de relaxatietijd, a_s en a_∞ bepaald die de beste beschrijving geven aan de gemeten waarden. Het criterium is

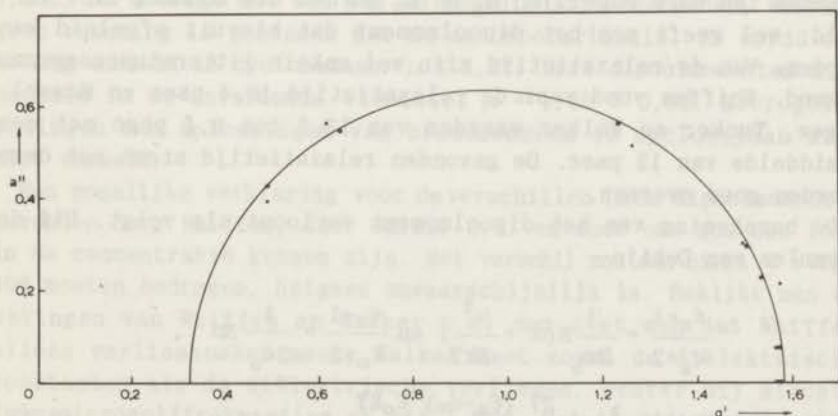
Tabel 3-7

Oplossingen van broombenzeen in cyclohexaan.
 Controle op het lineair verband van ϵ' en ϵ'' met de concentraties
 bij zeven frequenties.

Frekw. (MHz)	a'	Grootste	Standaard-	a''	Grootste	Standaard-
		afwijking	deviatie		afwijking	deviatie
		$\times 10^3$	$\times 10^3$		$\times 10^3$	$\times 10^3$
0,1	1,566	0,13	0,13			
875	1,569	0,07	0,05	0,075	0,03	0,02
2625	1,575	0,18	0,13	0,215	0,11	0,05
3495	1,494	0,30	0,34	0,302	0,11	0,09
8620	1,264	0,08	0,08	0,511	0,06	0,06
23950	0,614	0,25	0,19	0,563	0,07	0,05
34935	0,488	0,08	0,07	0,394	0,06	0,04

* Standaarddeviatie is $\sqrt{\frac{\sum(\epsilon'_{\text{exp}} - \epsilon'_{\text{ber}})^2}{n-2}}$, resp. $\sqrt{\frac{\sum(\epsilon''_{\text{exp}} - \epsilon''_{\text{ber}})^2}{n-2}}$

met n het aantal meetpunten.



Figuur 3-4. Cole-Cole diagram van broombenzeen in cyclohexaan.
 x experimentele waarden (a' en a'') o berekende waarden (a_D en $a_{D''}$).

Tabel 3-8

Waarden van a' en a'' voor broombenzeen in cyclohexaan

Frekw. (MHz)	a'	a'_D	a''	a''_D
0,1	1,566	1,577		
875	1,569	1,572	0,075	0,077
2625	1,575	1,535	0,215	0,225
3490	1,494	1,504	0,302	0,292
8633	1,264	1,235	0,511	0,557
23967	0,614	0,647	0,663	0,545
34957	0,488	0,581	0,394	0,433

De berekende relaxatietijd, a_s en a_∞ zijn = 11,3 psec, $a_s = 1,58$ en $a_\infty = 0,33$.

dat $\sum \{ (a' - a'_D)^2 + (a'' - a''_D)^2 \}$ minimaal wordt. Hierbij zijn a'_D en a''_D de waarden die bij elke frekwentie berekend worden met behulp van de Debye-vergelijkingen uit de relaxatietijd, a_s en a_∞ .

De meting in de X-band bij 0,484 gew. proc. ontbreekt; er was niet voldoende vloeistof om de cel geheel te vullen. De bepaling van a' en a'' is daar met vier punten uitgevoerd. De resultaten zijn vermeld in tabel (3-8).

Een vergelijking van de resultaten met literatuur-gegevens is slechts ten dele mogelijk. a_s en a_∞ worden als zodanig niet vermeld; wel geeft men het dipoolmoment dat hieruit afgeleid kan worden. Van de relaxatietijd zijn wel enkele literatuurgegevens bekend. Whiffen vond voor de relaxatietijd 10,4 psec en Hassel, Magee, Tucker en Walker waarden van 13,5 tot 9,5 psec met een gemiddelde van 12 psec. De gevonden relaxatietijd stemt met deze waarden goed overeen.

De berekening van het dipoolmoment verloopt als volgt. Uit de formules van Debye

$$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N \left(a + \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad \text{en} \quad \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N a$$

$$\text{leidt men af dat } \mu^2 = \frac{27 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 kT}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)N} \quad (3.1),$$

waarin N het aantal moleculen broombenzeen per m^3 is.

Uit

$$a_s - a_\infty = \frac{\Delta (\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{\Delta W} \text{ volgt } \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{N} \right)_{N \rightarrow 0} = \frac{(a_s - a_\infty) x M}{d N_A};$$

in goede benadering geldt $(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2) = (\epsilon_\infty + 2)^2$.

Met $(a_s - a_\infty) = 1,25$, $M = 157,02$, $d = 0,7786 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\epsilon_\infty = 2,023$ en $T = 293,15^\circ\text{K}$ en met de constanten $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$, $k = 1,38944 \times 10^{-23} \text{ Joule/K}^\circ$ en $N_A = 6,025 \times 10^{26} \text{ mol/kgmol}$ vindt men $\mu = 5,00 \times 10^{-30} \text{ Cm} = 1,50\text{D}$ ($1 \text{ Cm} = 2,998 \times 10^{29} \text{D}$).

Whiffen vond voor het dipoolmoment 1,55D. Hassel, Magee, Tucker en Walker hebben het dipoolmoment op verschillende manieren bepaald. De methode volgens Halverstadt-Kumler geeft als resultaat $\mu = 1,62\text{D}$, uit de microgolfmethode volgt $\mu = 1,57\text{D}$. Men moet hierbij bedenken dat bij de bepaling volgens Halverstadt-Kumler nog niet gecorrigeerd is voor de atoompolarisatie. De twee waarden voor het dipoolmoment die eveneens uit gegevens van microgolfmetingen aan oplossingen in cyclohexaan zijn bepaald, zijn 3 resp. 5% hoger dan de waarde die uit de hier vermelde metingen volgt. In de "Tables of experimental dipole moments" zijn 16 metingen van het dipoolmoment van broombenzenen in benzeen vermeld. Op twee uitzonderingen na liggen alle waarden tussen 1,49 en 1,57D met een gemiddelde van 1,53D.

Twee waarden zijn uit microgolfmetingen berekend $\mu = 1,52\text{D}$ en 1,53D, de overige met een van de gebruikelijke methoden, waarbij geen rekening is gehouden met de atoompolarisatie. Er wordt één meting vermeld in cyclohexaan: $\mu = 1,57$. Drie dipoolmomenten zijn bepaald in de onverdunde vloeistof $\mu = 1,50 \pm 0,02$. Microgolfmetingen aan oplossingen van broombenzenen in cyclohexaan zijn niet vermeld.

Een mogelijke verklaring voor de verschillen inde dipoolmomenten gevonden door Whiffen, door Walker c.s. en door ons zou een fout in de concentratie kunnen zijn. Het verschil zou dan circa 6 resp. 10% moeten bedragen, hetgeen onwaarschijnlijk is. Bekijkt men de metingen van Whiffen en Walker c.s. dan ziet men dat Whiffen alleen verlieshoeken meet; Walker meet zowel de diëlektrische constanten als de diëlektrische verliezen, echter bij slechts drie microgolffrekwenties en bij 1 MHz. Het in dit proefschrift gevonden dipoolmoment wordt berekend uit de resultaten van metingen bij zes microgolffrekwenties en een meting bij 0,1 MHz. De meest waarschijnlijke waarde is niet aan te geven; wel kan

gesteld worden dat de hier berekende waarde op het grootste aantal meetgegevens gebaseerd is en dat lagere concentraties broombenzeen zijn gebruikt. Gezien het feit, dat de verschillende waarden voor de relaxatietijd wel goed overeenstemmen en gegeven de overeenstemming van de metingen onderling, zoals die uit de verantwoording in dit hoofdstuk blijkt, dient de waarde van 1,50D voor het dipoolmoment als een verbetering ten opzichte van de waarde die Whiffen en Walker c.s. vonden, te worden beschouwd.

Tabel 3-9

Broombenzeen in cyclohexaan 875 MHz 20° C

gew. proc. Broombenzeen	ϵ' exp.	ϵ' ber.	ϵ'' exp.	ϵ'' ber.
0,000	2,0230	2,0230	0,00319	0,00319
0,227	2,0267	2,0266	0,00335	0,00336
0,484	2,0307	2,0306	0,00353	0,00355
0,748	2,0348	2,0348	0,00378	0,00375
1,000	2,0387	2,0387	0,00392	0,00394

Tabel 3-10

Broombenzeen in cyclohexaan 3495 MHz 20° C

gew. proc. Broombenzeen	ϵ' exp.	ϵ' ber.	ϵ'' exp.	ϵ'' ber.
0,000	2,0229	2,0226	0,00275	0,00277
0,227	2,0257	2,0260	0,00343	0,00345
0,484	2,0298	2,0298	0,00434	0,00423
0,748	2,0334	2,0337	0,00493	0,00503
1,000	2,0378	2,0375	0,00581	0,00579

HOOFDSTUK 4

METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN GLYCEROL- TRIACETAAT IN NIET-POLAIRE OPLOSMIDDELEN.

4.1 SAMENSTELLING VAN DE OPLOSSINGEN

De resultaten van metingen aan onverdund glyceroltriacetaat van -60°C tot $+30^{\circ}\text{C}$ tonen, dat binnen dat temperatuurtraject de verhouding van de viscositeiten bij twee temperaturen en de verhouding van de relaxatietijden bij diezelfde temperaturen vrijwel aan elkaar gelijk zijn⁵⁸. Het is met behulp van deze serie metingen niet uit te maken of relaxatietijd en viscositeit beide op overeenkomstige wijze van een derde temperatuursafhankelijke parameter afhangen of dat de relaxatietijd in eerste instantie via de viscositeit wordt beïnvloed. Het leek daarom van belang bij oplossingen de afhankelijkheid van de relaxatietijd van de viscositeit na te gaan. Met dit doel werden oplossingen van glyceroltriacetaat in cyclohexaan, squalaan en in mengsels van deze twee stoffen bereid.

Glyceroltriacetaat (betrokken van Fluka) werd 15 uur op MgSO_4 gedroogd en vervolgens gedestilleerd (kookpunt 124°C bij een druk van 7 mm Hg).

Squalaan ($(\text{CH}_3)_2\text{-CH-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3\text{)-(CH}_2)_3\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$)₂, betrokken van Eastman Kodak werd gedurende 9 uur op natrium gedroogd en vervolgens gedestilleerd (kookpunt 228°C bij 4 mm Hg). Veel langer dan 9 uur mag het drogen van squalaan op natrium niet worden voortgezet, daar anders ongewenste omzettingen optreden. Na 24 uur treedt zelfs een verkleuring op, die bij destilleren niet geheel verdwijnt.

Cyclohexaan (betrokken van Merck-Darmstadt) werd gedurende 15 uur op natrium gedroogd en vervolgens gedestilleerd (kookpunt 79°C bij één atmosfeer).

Glyceroltriacetaat en squalaan werden gaschromatografisch op zuiverheid gecontroleerd; hieruit bleek dat resp. minder dan 1% en 0,5% verontreiniging aanwezig was.

Uit proefmetingen was gebleken dat van oplossingen met 1,0 gew. % glyceroltriacetaat de diëlektrische verliezen niet te hoog zouden worden om goed meetbaar te zijn. Bij het bereiden van de definitieve oplossingen met beter gezuiverde stoffen bleek de oplosbaarheid van glyceroltriacetaat in squalaan geringer dan bij de voorlopige metingen. Om voldoende zekerheid te hebben dat ook bij 15°C glyceroltriacetaat in oplossing blijft is de concentratie verlaagd tot 0,4 gew. %. Voor de andere oplossingen is circa 0,6 % gekozen, behalve in één geval (in tabel (4-1) aangeduid als oplossing 5), waarbij de concentratie ongeveer tweemaal zo hoog was.

Voor de samenstelling van de oplossingen en de oplosmiddelen zie tabel (4-2). Om de invloed van de temperatuur na te kunnen gaan werden de metingen bij vier temperaturen verricht, te weten 15, 25, 35 en 45°C.

Tabel 4-1

Samenstelling van oplossingen en oplosmiddelen

	gew. fractie squalaan	gew. fractie cyclo- hexaan	gew. fractie glyc. triac.	mol- fractie squalaan	mol- fractie cyclo- hexaan	mol- fractie glyc. triac.
squalaan	1	--	--	1	--	--
opl. 4	0,9960	--	0,0040	0,9923	--	0,0077
mengsel 4	0,9376	0,0624	--	0,7493	0,2507	--
opl. 7	0,9316	0,0620	0,0064	0,7420	0,2481	0,0099
mengsel 3	0,9260	0,0740	--	0,7136	0,2864	--
opl. 6	0,9202	0,0735	0,0063	0,7070	0,2837	0,0093
mengsel 5	0,8654	0,1346	--	0,561	0,439	--
opl. 14	0,8598	0,1337	0,0064	0,557	0,435	0,0080
mengsel 2	0,5618	0,4382	--	0,2033	0,7967	--
opl. 5	0,5556	0,4333	0,0111	0,2017	0,7905	0,0078
cyclohexaan	--	1	--	--	1	--
opl. 8	--	0,9938	0,0062	--	0,9976	0,0024

4.2 METING VAN DICHTHEID, BREKINGSINDEX EN VISCOSITEIT

4.2.1 Dichtheid

De dichtheden van squalaan, cyclohexaan, glyceroltriacetaat, de oplossingen en de mengsels werden bij de genoemde vier temperaturen bepaald met behulp van twee geijkte pyknometers van ongeveer 10 ml⁵⁹.

De nauwkeurigheid van de volume-aflezing is ongeveer 0,2 mm³. Bij de gewichtsbepaling werd gecorrigeerd voor de opwaartse druk van de lucht. De verkregen nauwkeurigheid is ongeveer 0,01 %. De resultaten zijn vermeld in figuur (4-1) en de tabellen (4-3) t/m (4-28).

4.2.2 Brekingsindex

De brekingsindex werd bepaald met een refractometer van het Abbe-type (Bausch en Lomb precision-refractometer, type 33 45.03) met een afleesnauwkeurigheid van enige eenheden in de vijfde decimaal⁶⁰. In alle gevallen was bij eenzelfde temperatuur het verschil in brekingsindex tussen oplossing en oplosmiddel kleiner dan 40×10^{-5} , waarbij de brekingsindex van de oplossing steeds kleiner was. De resultaten zijn in de tabellen (4-4) t/m (4-28) aan het eind van dit hoofdstuk vermeld.

4.2.3 Viscositeit

Van alle oplossingen, van mengsel 4 en van glyceroltriacetaat werd de viscositeit bepaald met behulp van een Ostwald-viscosimeter, waarvoor geldt dat de uitstroomtijd evenredig is met de kinematische viscositeit voor voldoende grote uitstroomtijd. Als vuistregel kan men hiervoor een ondergrens van 100 sec aanhouden^{61,62}. Voor de ijking werd een ijkolie gebruikt met een viscositeit van $28,13 \pm 0,2$ % cstokes en een dichtheid van 0,85. De op deze wijze bepaalde waarde voor de viscositeit van cyclohexaan bij 25°C bleek in overeenstemming te zijn met de in de literatuur vermelde waarde.

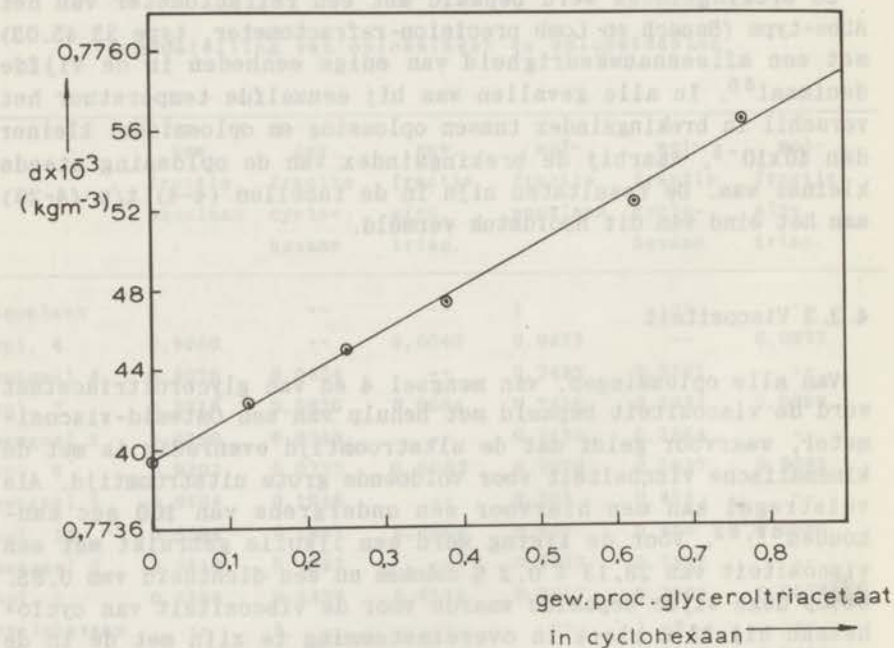
Uit de resultaten bleek dat de viscositeit van oplossing 7 minder dan 2 % kleiner is dan die van mengsel 4. Het verschil

tussen oplossing 8 en cyclohexaan is kleiner dan de meetfout. Daarom werd verder geen onderscheid gemaakt tussen de viscositeiten van oplosmiddel en oplossing. De viscositeit als functie van de samenstelling is weergegeven in figuur (4-9). De overige resultaten zijn vermeld in tabel (4-2) en tabel (4-4) tot en met tabel (4-28).

4.3 METING VAN DIËLEKTRISCHE GROOTHEDEN

4.3.1 Lineaire concentratie afhankelijkheid van dichtheid, viscositeit, diëlektrische constante en diëlektrisch verlies.

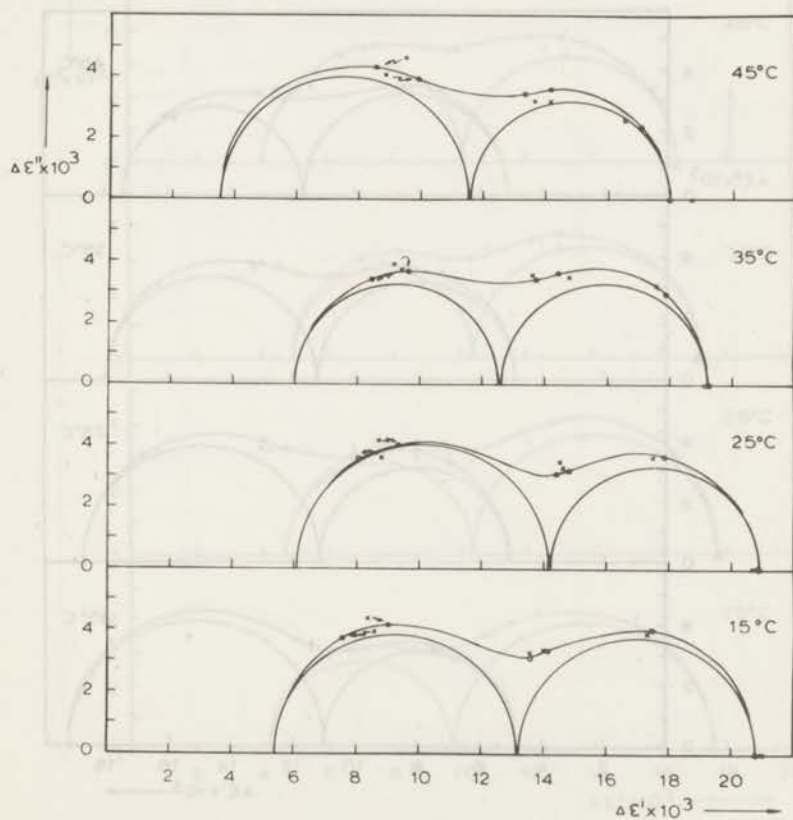
Het is van belang na te gaan of het diëlektrische gedrag van oplossingen van glyceroltriacetaat binnen de experimentele nauwkeurigheid met de formules $\epsilon' = \epsilon'_{opl} + a'w$ en $\epsilon'' = \epsilon''_{opl} + a''w$



Figuur 4-1 Dichtheid van de oplossingen in cyclohexaan van gewichtsprocenten glyceroltriacetaat

is weer te geven. (Hierin zijn ϵ''_{opl} en ϵ'_{opl} de gemeten diëlektrische parameters van het oplosmiddel en w de gewichtsfractie glyceroltriacetaat.) In dat geval zou het voldoende zijn één oplossing en het oplosmiddel te meten. Om dit lineaire verband te testen werden een aantal oplossingen van glyceroltriacetaat in cyclohexaan gemaakt.

De gebruikte concentraties varieerden van 0 tot 0,8 gew. procenten glyceroltriacetaat (molfractie 0 - 0,00297). Van deze oplossingen werd de dichtheid, de viscositeit, de statische diëlektrische constante en bij zes frequenties de diëlektrische constante en het diëlektrische verlies gemeten. De viscositeit was binnen de meetnauwkeurigheid constant. De overige grootheden zijn binnen de meetnauwkeurigheid lineaire functies van de con-

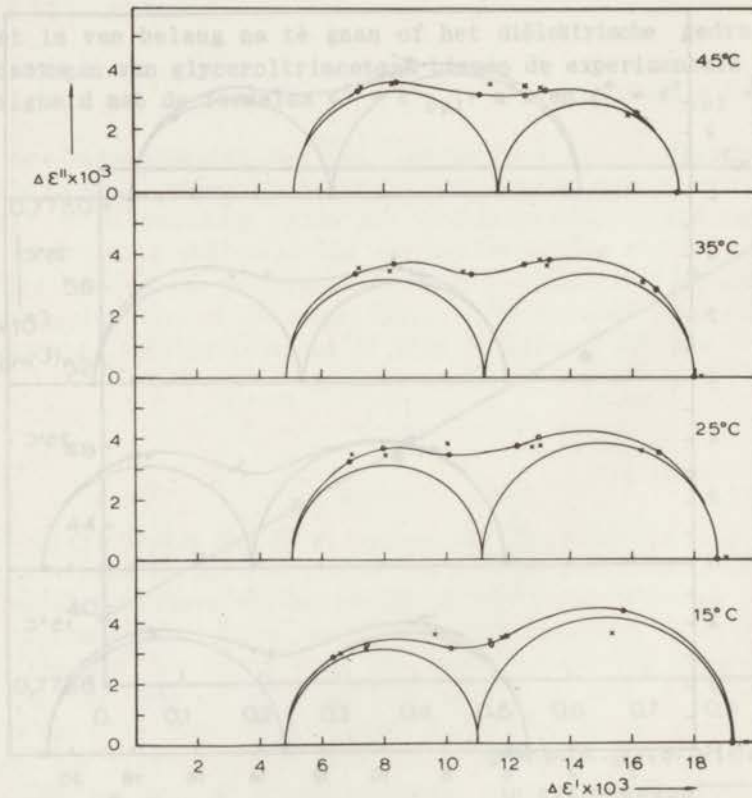


Figuur 4-2 Gemeten en berekende waarden van $\Delta\epsilon'$ en $\Delta\epsilon''$ (oplossing 4 en squalaan)

centraties (resultaten in figuur (4-1) en tabel (4-3)). Het is redelijk aan te nemen dat dit lineaire verband ook voor de andere oplosmiddelen geldt, te meer daar alle in de literatuur bekende gegevens van verdunde oplossingen dit lineaire verband tonen.

4.3.2 Diëlektrische metingen aan oplossingen en oplosmiddelen.

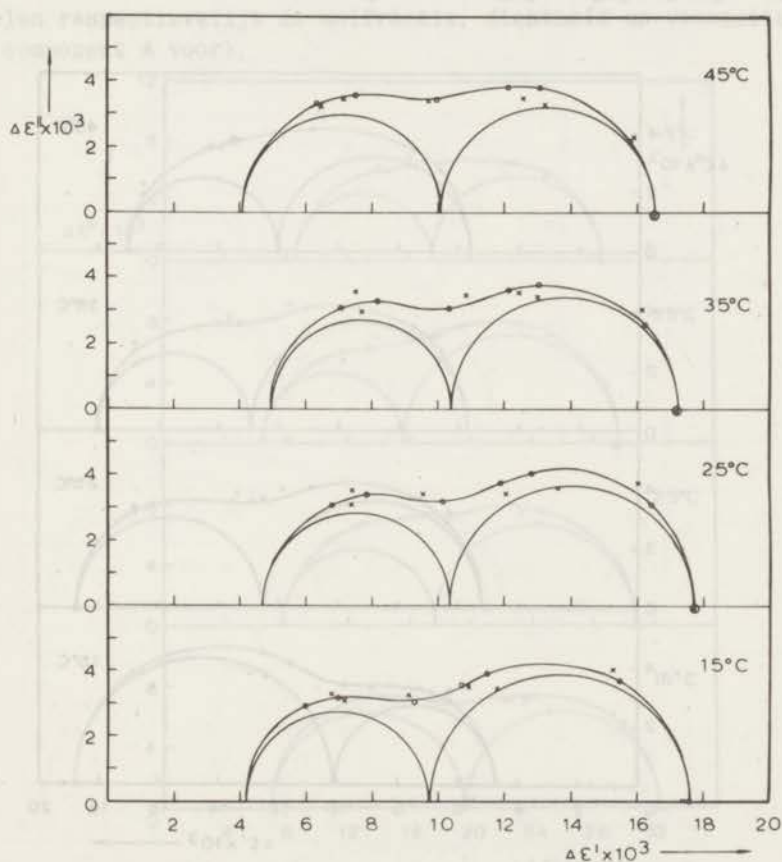
Van de genoemde oplosmiddelen en oplossingen werd bij 15, 25, 35 en 45°C bij 100 kHz de diëlektrische constante gemeten. (Het verschil van de diëlektrische constanten van een oplossing en bijbehorend oplosmiddel bij dezelfde temperatuur gemeten met een frequentie van 100 kHz zullen wij met $\Delta \epsilon_s$ aanduiden.) Tevens



Figuur 4-3 Gemeten en berekende waarden van $\Delta \epsilon'$ en $\Delta \epsilon''$ (oplossing 7 en mengsel 4)

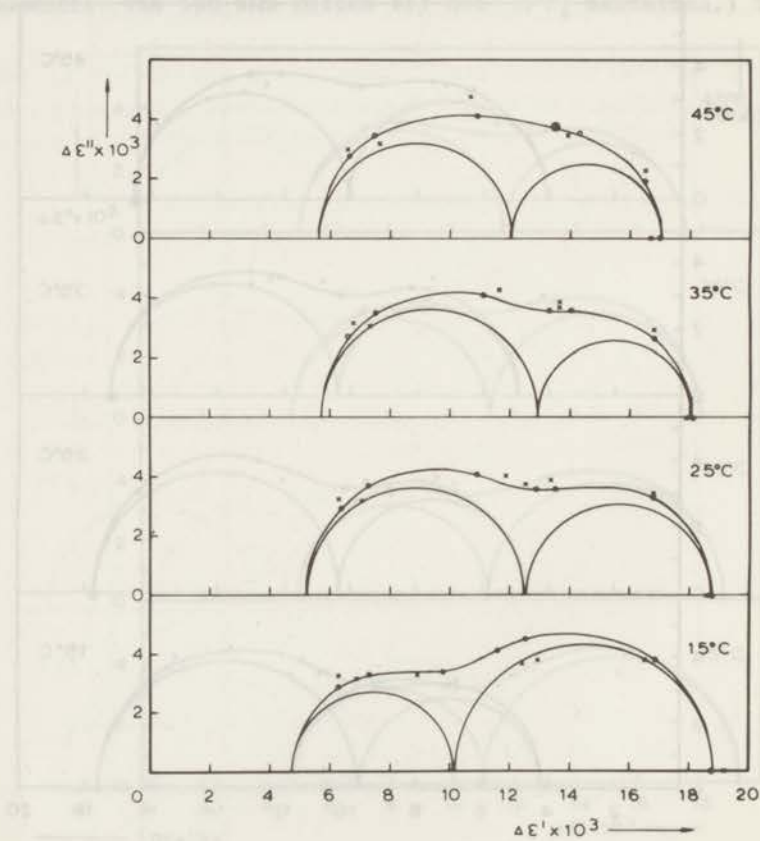
werd de resonantiefrekwentie en de kwaliteitsfaktor van de eerste, derde en vierde TEM-mode in de coaxiale holte, van de TE_{111} -mode bij de X-band holte en K-band holte en van de TE_{119} -mode in de Q-band holte gemeten. Hieruit werden de respectieve diëlektrische constanten en verliezen berekend. De verschillen in ϵ' en ϵ'' van bij elkaar behorende metingen van de oplossing en het oplosmiddel zullen wij met $\Delta \epsilon'$ en $\Delta \epsilon''$ aanduiden.

Ten aanzien van het beschrijven van de zo gevonden $\Delta \epsilon'$ - en $\Delta \epsilon''$ -waarden met één van de bekende relaxatietijd-verdelingen kunnen de volgende opmerkingen gemaakt worden. Bij grotere vis-



Figuur 4-4 Gemeten en berekende waarden van $\Delta \epsilon'$ en $\Delta \epsilon''$ (oplossing 6 en mengsel 3)

cositeitlen vindt men een vlak gebied in het diëlektrische verlies rond 10 GHz. Dit is een aanwijzing dat een beschrijving met één van de bekende relaxatie-functies niet mogelijk is, omdat al deze beschrijvingen een maximum vertonen. Van de mogelijke beschrijvingen met twee relaxatietijd-verdelingen is de meest eenvoudige gekozen, namelijk twee enkele relaxatietijden. Met behulp van een computerprogramma werden de waarden van de relaxatietijden, amplituden en $\Delta \epsilon_s$ bepaald die de beste aanpassing vertonen aan de gemeten $\Delta \epsilon'$ - en $\Delta \epsilon''$ -waarden. De resultaten zijn weergegeven in figuur (4-2) tot en met figuur (4-7) (x gemeten waarde, o berekende waarde); tevens zijn de op deze wijze berekende relaxatietijden

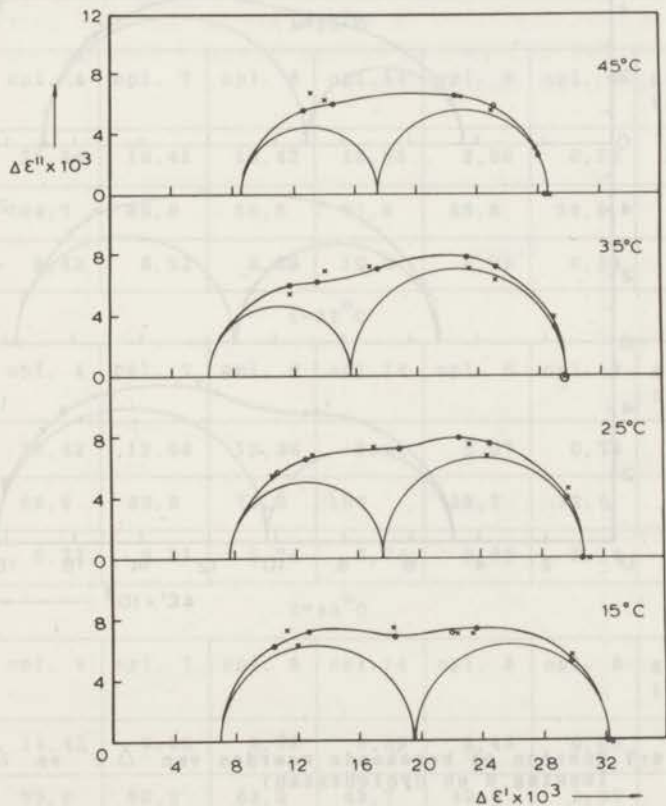


Figuur 4-5 Gemeten en berekende waarden van $\Delta \epsilon'$ en $\Delta \epsilon''$ (oplossing 14 en mengsel 5)

tezamen met de gemeten viscositeiten en de gegevens van onverdund glyceroltriacetaat in tabel (4-2) weergegeven. De overige meetresultaten zijn aan het eind van dit hoofdstuk vermeld.

4.4 BESPREKING VAN DE RESULTATEN

De dichtheid, de viscositeit en de statische diëlektrische constante van de mengsels van cyclohexaan en squalaan als functie van de samenstelling vertonen geen maximum of minimum. Terwijl de dichtheid van het mengsel altijd groter is dan $x_A d_A + x_B d_B$ is de viscositeit bij grote molfracties squalaan groter en bij kleine molfracties squalaan kleiner dan $x_A \eta_A + x_B \eta_B$ (x_A , d_A en η_A stellen respectievelijk de molfractie, dichtheid en viscositeit van component A voor).



Figuur 4-6 Gemeten en berekende waarden van $\Delta \epsilon'$ en $\Delta \epsilon''$ (oplossing 5 en mengsel 2)

Tabel 4-2

Viscositeit en relaxatietijden van oplossingen van glyceroltriacetaat in een aantal oplosmiddelen

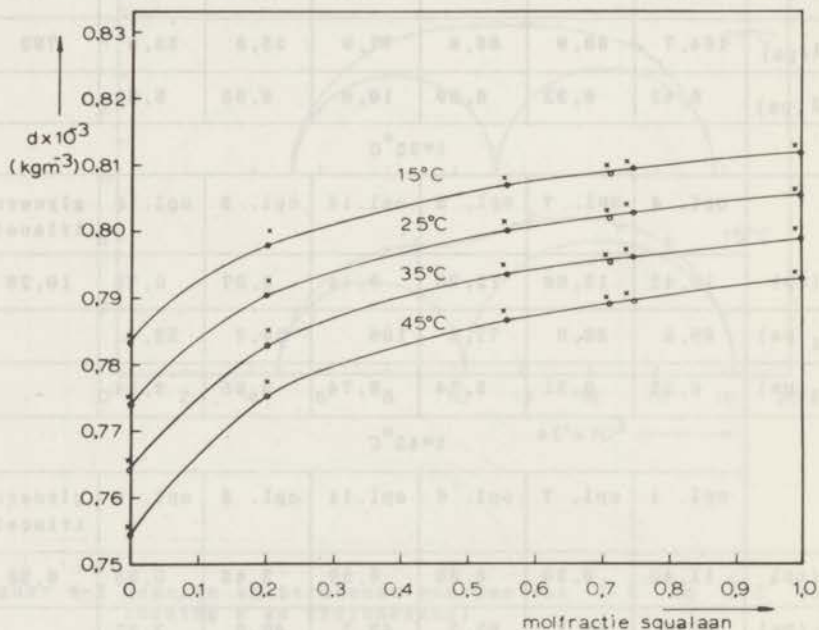
t=15°C							
	opl. 4	opl. 7	opl. 6	opl.14	opl. 5	opl. 8	glycerol-triacetaat
$\eta(\text{cp})$	40,36	30,83	28,93	20,79	5,28	1,06	31,52
$\tau_1(\text{ps})$	164	161	113	99,5	86,0	34,8	980
$\tau_2(\text{ps})$	7,23	7,98	6,77	7,17	7,41	4,04	
t=25°C							
	opl. 4	opl. 7	opl. 6	opl.14	opl. 5	opl. 8	glycerol-triacetaat
$\eta(\text{cp})$	24,54	19,41	18,42	13,68	3,96	0,88	16,92
$\tau_1(\text{ps})$	164,7	88,9	86,8	77,9	55,8	33,9	793
$\tau_2(\text{ps})$	8,42	6,32	6,09	10,6	6,95	6,28	
t=35°C							
	opl. 4	opl. 7	opl. 6	opl.14	opl. 5	opl. 8	glycerol-triacetaat
$\eta(\text{cp})$	16,42	12,98	12,38	9,44	3,07	0,76	10,26
$\tau_1(\text{ps})$	96,9	88,8	77,2	106	39,7	22,4	
$\tau_2(\text{ps})$	6,22	6,31	5,74	8,74	3,95	3,14	
t=45°C							
	opl. 4	opl. 7	opl. 6	opl.14	opl. 5	opl. 8	glycerol-triacetaat
$\eta(\text{cp})$	11,42	9,20	8,88	6,89	2,45	0,65	6,88
$\tau_1(\text{ps})$	93,6	98,2	63,2	43,7	40,8	2,37	
$\tau_2(\text{ps})$	4,65	6,83	5,84	5,92	5,08	2,52	

Het dipoolmoment is uit de gemeten statische diëlektrische constanten te berekenen volgens de methode van Halverstadt-

Kumler^{63, 64, 65}. Uit de gemeten waarden $\frac{\partial \epsilon}{\partial x} = 7,344$, $\frac{\partial d}{\partial x} = 0,5692 \times 10^{-3}$ kg

m^{-3} ($= 0,5692 \text{ g cm}^{-3}$) en $[R_D]^0 = 50,481 \times 10^{-3} m^3$ ($= 50,481 \text{ cm}^3$) berekent men $\mu = 9,0 \times 10^{-30} \text{ C m} = 2,70 \text{ D}$, hetgeen in redelijke overeenstemming is met de in ons laboratorium uit metingen in benzeen met dezelfde berekeningsmethode bepaalde waarde van 2,60 D.

Relaxatietijd en viscositeit zijn gerelateerde parameters. Er zijn dan ook enkele theoretisch gefundeerde vergelijkingen gepubliceerd die een verband leggen tussen viscositeit en relaxatietijd^{66, 67, 68}. De overeenstemming van deze vergelijkingen met de meetresultaten is echter gewoonlijk niet bevredigend. De bespreking zal daarom worden beperkt tot het testen van enkele empirische formuleringen.



Figuur 4-8 Dichtheid van de oplossing en oplosmiddel als functie van de molfractie squalaan. x oplossing, o oplosmiddel.

De theorieën op dit gebied gaan uit van de vergelijking van Debye⁶⁶,

$$\tau = \frac{\zeta}{2kT}, \quad (4.1)$$

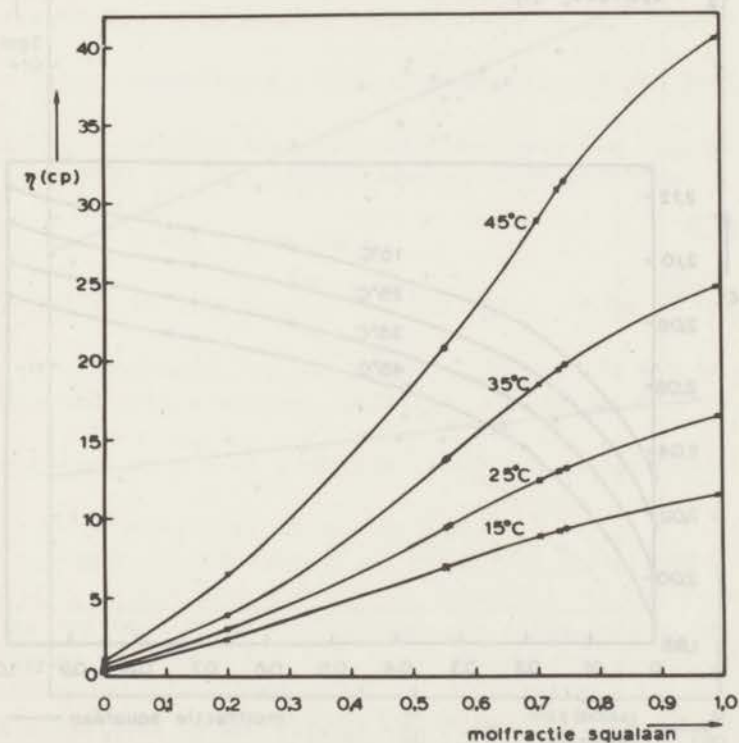
waarin ζ een wrijvingscoëfficiënt voorstelt. Het is redelijk aan te nemen dat deze wrijvingscoëfficiënt een functie van de viscositeit is: $\zeta = \zeta(\eta)$, wat ook geschreven kan worden als:

$$\log \zeta(\eta) = \psi(\log \eta)$$

De vergelijking (4.1) wordt dan

$$\log \tau = -\log 2k - \log T + \psi(\log \eta).$$

In het hier beschreven onderzoek varieert de temperatuur van 288°K tot 318°K. Dit temperatuurstrajekt kan worden aangeduid als 303°K \pm 5%. Gezien de nauwkeurigheid waarmee τ bepaald kan



Figuur 4-9 Viscositeit als functie van de molfractie squalaan. x oplossing, o mengsel 4

worden is deze temperatuursvariatie te verwaarlozen ten opzichte van de variatie van τ met η .

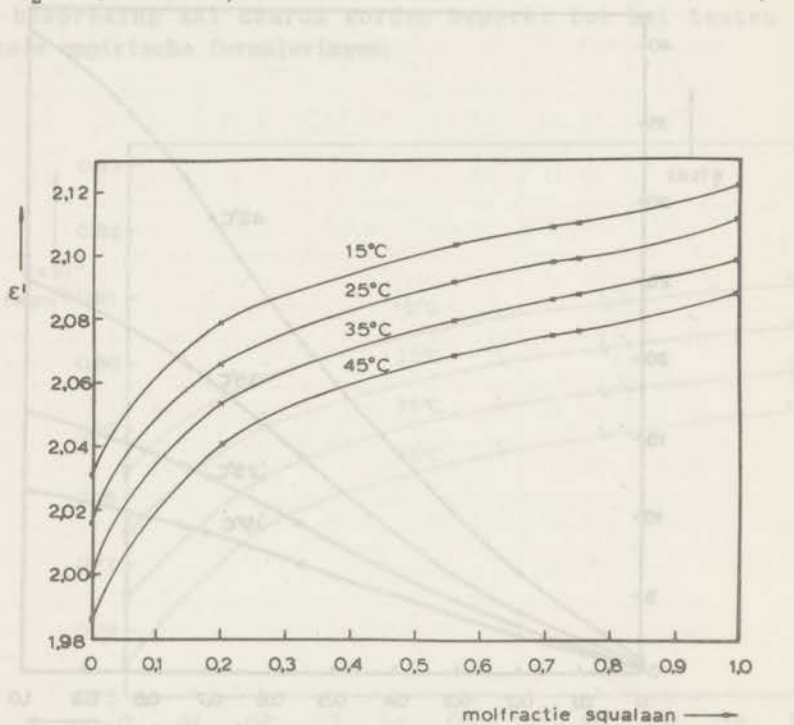
Om de aard van $\psi(\log \eta)$ te bepalen kan men $\log \tau$ uitzetten als functie van $\log \eta$. De verkregen punten zijn zowel voor de eerste als de tweede relaxatietijd te beschrijven met een rechte lijn: $\log \tau = a + b \log \eta$. Hieruit volgt: $\log \zeta(\eta) = c + b \log \eta$, waarbij $a = c - \log 2 kT$, dus $\zeta(\eta) = 10^{c/b} \eta^b$.

Indien men de viscositeit uitdrukt in MKSA-eenheden ($\text{kg m}^{-1}\text{sec}^{-1} = 10 \text{ Poise}$) en de relaxatietijd in seconden, dan vindt men voor de grootste relaxatietijd $b = 0,44$, $a = 0,78-10$ en $c = 0,70-30$ waaruit volgt (τ in seconden):

$$\tau_1 = 8,92 \times 10^{-10} \eta^{0,44} \quad (4.2)$$

en voor de kleinste relaxatietijd $b = 0,12$, $a = 0,028-11$ en $c = 0,95-32$ waaruit volgt

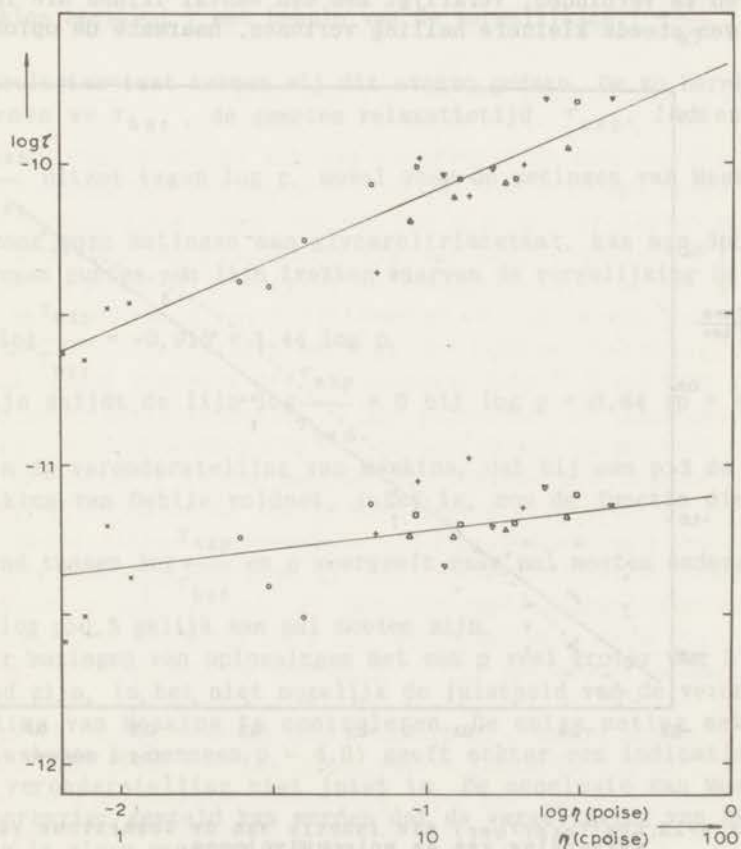
$$\tau_2 = 1,07 \times 10^{-11} \eta^{0,12} \quad (4.3)$$



Figuur 4-10 Diëlektrische constante bij 100 kHz van de oplosmiddelen als functie van de molfractie squalaan

(Neemt men η in Poise, dan wordt dit $\tau_1 = 4,53 \times 10^{-9} \eta^{0,44}$ en $\tau_2 = 1,25 \times 10^{-11} \eta^{0,12}$). Dit resultaat stemt overeen met de uit literatuurgegevens volgende regel, dat de kleinste relaxatietijd het minst afhankelijk is van de viscositeit.

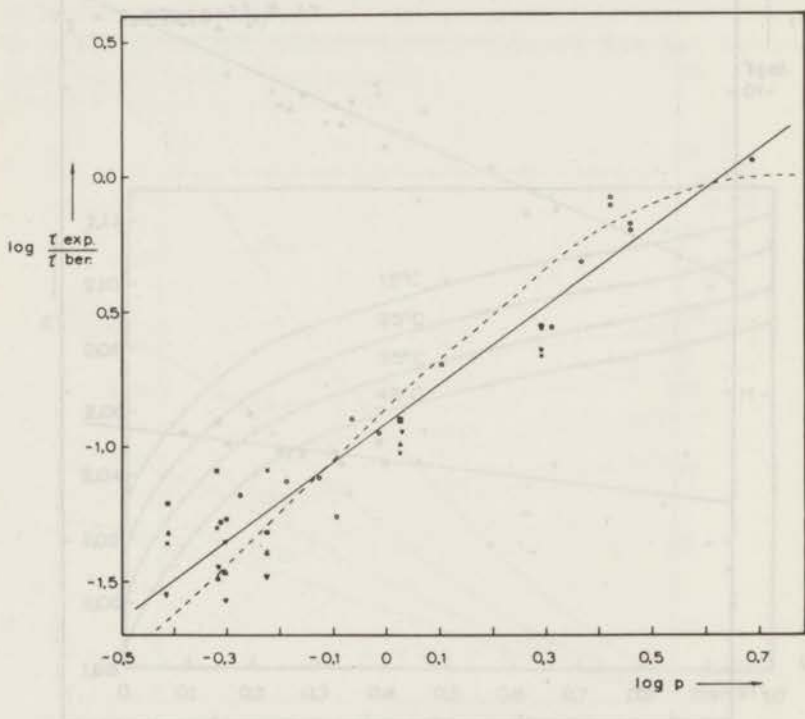
Uit de grafiek $\log \tau$ tegen $\log \eta$ is echter tevens te zien, dat de gemeten τ_1 en η van de oplossingen waarin 0 resp. 20 molprocenten squalaan aanwezig zijn, apart genomen niet aan de vergelijkingen (4.2) en (4.3) voldoen hoewel de zwaartepunten van de meetwaarden wel op de berekende rechte liggen. Een bezwaar tegen de hiergegeven empirische vergelijkingen is, dat de exponent van η onafhankelijk is van de verhouding tussen de molecuulvolumes van



Figuur 4-11 Relaxatietijd als functie van de viscositeit.
 ∇ oplossing 4, \square oplossing 7, \triangle oplossing 6
 $+$ oplossing 14, \circ oplossing 5 en \times oplossing 8.

de opgeloste stof en het oplosmiddel. Algemeen wordt immers aangenomen^{67,68} dat de vergelijking van Debye, $\tau = \frac{4\pi r^3 \eta}{kT}$, voldoet voor verdunde oplossingen, indien het volume van de moleculen van het oplosmiddel tenminste drie maal zo groot is als het volume van de moleculen van de opgeloste stof.

Bij de oplossingen in cyclohexaan zou de macht van η bijna één moeten zijn, terwijl de exponent moet afnemen naarmate het gemiddelde moleculaire volume van het oplosmiddel toeneemt. Dit effect komt in de bovenstaande empirische formule niet meer tot uiting. Door de punten in de grafiek die bij éézelfde oplossing behoren te verbinden, verkrijgt men een aantal lijnen die inderdaad een steeds kleinere helling vertonen, naarmate de oplossing



Figuur 4-12 $\log(T_{exp}/T_{ber})$ als functie van de logaritme van de verhouding van de molecuulvolumes.
 o metingen van Meakins, ∇ glyceroltriacetaat 15°C.
 Δ glyceroltriacetaat 25°C, X glyceroltriacetaat 35°C en \square glyceroltriacetaat 45°C.
 — curve volgens vergelijking (4.4), curve volgens vergelijking (4.5).

meer squalaan bevat. Daarom is nagegaan hoe deze meetresultaten passen bij die van Meakins⁶⁹. De door hem gebruikte molecuulvolumes zijn de van der Waals volumes bepaald uit de atoomincrementen⁷¹. Op dezelfde wijze zijn de molecuulvolumes bepaald van glyceroltriacetaat, squalaan en cyclohexaan (respectievelijk 193, 502 en 98 Å³). Het gemiddelde molecuulvolume van de oplosmiddelen is met $x_A V_A + x_B V_B$ berekend. V_A en V_B zijn de molecuulvolumes van squalaan en cyclohexaan, x_A en x_B zijn de bijbehorende molfrakties. De verhouding tussen het molecuulvolume van de opgeloste stof en het gemiddelde molecuulvolume van het oplosmiddel noemen wij p .

Meakins berekent τ met behulp van de vergelijking $\tau = \frac{3V\eta}{kT}$; voor

glyceroltriacetaat hebben wij dit evenzo gedaan. De zo berekende τ noemen we τ_{ber} , de gemeten relaxatietijd τ_{exp} . Indien men

$\log \frac{\tau_{exp}}{\tau_{ber}}$ uitzet tegen $\log p$, zowel voor de metingen van Meakins,

als voor onze metingen aan glyceroltriacetaat, kan men door de verkregen punten een lijn trekken waarvan de vergelijking is

$$\log \frac{\tau_{exp}}{\tau_{ber}} = -0,915 + 1,44 \log p. \quad (4.4)$$

De lijn snijdt de lijn $\log \frac{\tau_{exp}}{\tau_{ber}} = 0$ bij $\log p = 0,64$ ($p = 4,4$).

Indien de veronderstelling van Meakins, dat bij een $p > 3$ de vergelijking van Debye voldoet, juist is, zou de functie die het

verband tussen $\log \frac{\tau_{exp}}{\tau_{ber}}$ en p weergeeft naar nul moeten naderen en

voor $\log p > 0,5$ gelijk aan nul moeten zijn.

Daar metingen van oplossingen met een p veel groter dan 3 niet bekend zijn, is het niet mogelijk de juistheid van de veronderstelling van Meakins te controleren. De enige meting met $p > 3$ (Cholestenon in benzeen, $p = 4,8$) geeft echter een indicatie dat zijn veronderstelling niet juist is. De conclusie van Meakins is voorbarig; gesteld kan worden dat de vergelijking van Debye geldig is als p ongeveer 4,5 is.

Nelson en Smyth⁷⁰ hebben eveneens een empirische formule opgesteld waarbij wel wordt voldaan aan de eis dat ook voor grote

p-waarden $\frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}} \leq 1$, namelijk:

$$\frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}} = 1 - e^{-0,15 p^2} \quad (4.5)$$

Ook zij geven aan, dat in feite deze formule niet getest kan worden daar geen metingen beschikbaar zijn waarbij p veel groter is dan vier. Hun eigen metingen in het gebied $3 < p < 5$ leveren

echter een aantal waarden voor $\frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}}$ op die groter zijn dan 1.

Het is dus minder verantwoord om in een empirische formule van

te voren aan te nemen dat $\frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}} \leq 1$ zal zijn.

Vergelijkt men de resultaten met die van onverdund glyceroltriacetaat dan ziet men dat de viscositeiten van sommige oplossingen vergelijkbaar zijn met die van onverdund glyceroltriacetaat. De relaxatietijd van glyceroltriacetaat is echter veel langer. Nu is in het algemeen de relaxatietijd van een nietverdunde stof groter dan de relaxatietijd van diezelfde stof opgelost in een oplosmiddel van gelijke viscositeit. Het verschil wordt door Smyth⁷⁰ toegeschreven aan een sterkere dipool-dipoolwisselwerking. De verhouding van de relaxatietijden in de onverdunde stof en in een oplossing met overeenkomstige viscositeit is in de door hem gegeven voorbeelden echter kleiner dan twee. Hier is de verhouding veel groter en het is onwaarschijnlijk dat de dipool-dipoolwisselwerking voldoende is om dit verschil te verklaren. Waarschijnlijker is, dat in onverdund glyceroltriacetaat een relaxatiemechanisme werkzaam is, dat in zeer verdunde oplossingen niet meer optreedt. De hier gevonden relaxatieverschijnselen zouden dan bij de dispersie en absorptie die behoren bij de langere relaxatietijd van onverdund glyceroltriacetaat geteld moeten worden. De minder goede aanpassing van de gemeten diëlektrische constanten en verliezen aan een zogenaamde scheve-boog-beschrijving, die voor glyceroltriacetaat bij de hogere temperaturen gevonden is, zou hierdoor verklaard kunnen worden.

4.5 TABELLEN

De resultaten van de metingen aan oplossingen van glyceroltriacetaat in diverse oplosmiddelen zijn in de hierna volgende tabellen vermeld.

Oplosmiddel	Temperatuur (°C)	Concentratie (%)	Refractie-index		Dichtheid (g/cm³)		Viscositeit (cP)
			20°C	30°C	20°C	30°C	
Benzol	20	10	1,450	1,445	0,880	0,875	0,15
	30	10	1,445	1,440	0,875	0,870	0,12
Chloroform	20	10	1,480	1,475	1,480	1,475	0,20
	30	10	1,475	1,470	1,475	1,470	0,18
Aceton	20	10	1,360	1,355	0,790	0,785	0,10
	30	10	1,355	1,350	0,785	0,780	0,08
Diethylaether	20	10	1,310	1,305	0,710	0,705	0,08
	30	10	1,305	1,300	0,705	0,700	0,06
Ethylalcohol	20	10	1,370	1,365	0,790	0,785	0,12
	30	10	1,365	1,360	0,785	0,780	0,10
Methanol	20	10	1,330	1,325	0,770	0,765	0,10
	30	10	1,325	1,320	0,765	0,760	0,08
Nitrobenzol	20	10	1,540	1,535	1,200	1,195	0,30
	30	10	1,535	1,530	1,195	1,190	0,28
Toluol	20	10	1,470	1,465	0,870	0,865	0,15
	30	10	1,465	1,460	0,865	0,860	0,13
Xylol	20	10	1,490	1,485	0,890	0,885	0,18
	30	10	1,485	1,480	0,885	0,880	0,16

Tabel 4-3

Gegevens van de oplossingen die gebruikt zijn om het lineaire verband van verschillende grootheden met de gewichtsfractie glyceroltriacetaat te testen.

	cyclohexaan	opl. 13	opl. 12	opl. 11	opl. 10	opl. 8	opl. 9
gew.% glyceroltriacetaat	0	0,128	0,256	0,381	0,511	0,624	0,766
molfractie glyceroltriacetaat $\times 10^3$	0	0,50	0,99	1,47	1,98	2,41	2,97
dichtheid (10^{-3}kg m^{-3})	0,77394	0,77423	0,77450	0,77477	--	0,77526	0,77565
ϵ' (100 kHz)	2,01646	2,02009	2,02372	2,02744	2,03099	2,03415	2,03825
ϵ' (877 MHz)	2,03001	2,03380	2,03712	2,04067	2,04442	2,04746	2,05147
$\epsilon'' \times 10^3$ (877 MHz)	3,15	3,48	3,76	4,09	4,39	4,68	5,04
ϵ' (2631 MHz)	2,02912	2,03260	2,03566	2,03883	2,04224	2,04506	2,04876
$\epsilon'' \times 10^3$ (2631 MHz)	2,47	3,22	3,94	4,70	5,39	5,99	6,88
ϵ' (3507 MHz)	2,02995	2,03338	2,03624	2,03936	2,04259	2,04530	2,04889
$\epsilon'' \times 10^3$ (3507 MHz)	2,72	3,65	4,51	5,33	6,08	6,73	7,74
ϵ' (8647 MHz)	2,02348	2,02592	2,02842	2,03105	2,03359	2,03594	2,03930
$\epsilon'' \times 10^3$ (8647 MHz)	0,72	1,63	2,61	3,51	4,37	5,26	6,44
ϵ' (24005 MHz)	2,03032	2,03141	2,03358	2,03546	2,03739	2,03839	2,04029
$\epsilon'' \times 10^3$ (24005 MHz)	1,28	2,45	3,03	3,66	4,71	5,54	6,64
ϵ' (35029 MHz)	2,04111	2,04273	2,04452	2,04591	2,04771	2,04912	2,05123
$\epsilon'' \times 10^3$ (35029 MHz)	1,24	2,08	2,85	3,67	4,58	5,29	6,39

Tabel 4-4

Berekende waarden van a' en a'' van oplossingen van glyceroltriacetaat in cyclohexaan

Frek. (MHz)	a'	Grootste afwijking $\times 10^3$	Stan- ^{*)} daardde- viatie $\times 10^3$	a''	Grootste afwijking $\times 10^3$	Stan- ^{*)} daardde- viatie $\times 10^3$
0,1	0,284	0,13	0,07			
877	0,279	0,15	0,10	0,245	0,02	0,01
2631	0,255	0,15	0,07	0,570	0,05	0,03
3507	0,245	0,20	0,11	0,643	0,08	0,07
8647	0,205	0,30	0,20	0,738	0,10	0,06
24005	0,135	0,38	0,30	0,675	0,26	0,17
35029	0,131	0,15	0,11	0,665	0,10	0,07

$$*) \text{Standaarddeviatie is } \sqrt{\frac{\sum(\epsilon'_{\text{exp}} - \epsilon'_{\text{ber}})^2}{n-2}}, \text{ resp. } \sqrt{\frac{\sum(\epsilon''_{\text{exp}} - \epsilon''_{\text{ber}})^2}{n-2}}$$

met n het aantal meetpunten.

Tabel 4-5

Oplossing 4 en squalaan bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 4		Squalaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1432	--	2,1223	--	20,9	-
853	2,1455	11,46	2,1282	7,52	17,3	3,94
2563	2,1378	10,16	2,1238	6,76	14,0	3,40
3418	2,1375	9,99	2,1239	6,68	13,7	3,31
23455	2,1160	7,80	2,1078	3,42	8,4	4,38
34209	2,1401	7,10	2,1315	3,13	8,6	3,97
n_D^{20}	2,11310		2,11380		-0,00070	
dichtheid (10^{-3}kg m^{-3})	0,81321		0,81199			
viscositeit (cpoise)	40,36					

Tabel 4-6

Oplossing 4 en squalaan bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 4		Squalaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1319	--	2,1113	--	20,6	--
855	2,1354	11,01	2,1179	7,37	17,5	3,64
2568	2,1291	10,20	2,1143	6,88	14,7	3,32
3424	2,1290	10,44	2,1143	6,92	14,6	3,52
23502	2,1076	7,83	2,0989	3,61	8,7	4,22
34286	2,1305	6,95	2,1217	3,34	8,8	3,61
n_D^2	2,10436		2,10502		-0,00066	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80679		0,80554			
viscositeit (cpoise)	24,54					

Tabel 4-7

Oplossing 4 en squalaan bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 4		Squalaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1183	--	2,0991	--	19,2	--
857	2,1258	10,38	2,1082	7,17	17,5	3,21
2574	2,1196	10,23	2,1048	6,71	14,8	3,52
3433	2,1194	10,61	2,1052	7,01	13,6	3,60
23551	2,0988	8,03	2,0896	4,10	9,2	3,93
34358	2,1256	7,37	2,1121	3,65	9,5	3,72
n_D^2	2,09413		2,09502		-0,00089	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80039		0,79909			
viscositeit (cpoise)	16,42					

Tabel 4-8

Oplossing 4 en squalaan bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 4		Squalaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1071	--	2,0884	-	18,7	--
859	2,1156	9,40	2,0991	6,94	16,5	2,46
2580	2,1096	9,90	2,0954	6,71	14,2	3,19
3430	2,1092	10,31	2,0955	7,09	13,6	3,22
23603	2,0896	8,32	2,0807	4,30	9,0	4,02
34439	2,1116	8,54	2,1021	3,86	9,5	4,68
n_D^2	2,08424		2,08505		-0,00081	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79392		0,79255			
viscositeit (cpoise)	11,42					

Tabel 4-9

Oplossing 7 en mengsel 4 bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 7		Mengsel 4		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1296	--	2,1099	--	19,7	--
855	2,1348	10,09	2,1194	6,43	15,4	3,66
2569	2,1277	9,27	2,1158	5,79	11,9	3,48
3426	2,1275	9,38	2,1160	5,99	11,5	3,39
8455	2,1161	6,75	2,1065	3,09	9,7	3,66
23502	2,1183	6,28	2,1108	2,99	7,5	3,29
34288	2,1302	5,65	2,1236	2,58	6,6	3,03
n_D^2	2,10732		2,10796		-0,00064	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,81070		0,80944			
viscositeit (cpoise)	30,83		31,29			

Tabel 4-10

Oplossing 7 en mengsel 4 bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 7		Mengsel 4		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1176	--	2,0987	-	18,9	--
857	2,1256	9,72	2,1093	6,22	16,3	3,50
2574	2,1188	9,46	2,1058	5,74	13,0	3,70
3433	2,1186	9,66	2,1058	6,00	12,7	3,66
8472	2,1080	6,95	2,0979	3,20	10,1	3,75
23546	2,1103	6,47	2,1023	3,13	8,0	3,34
34369	2,1203	6,15	2,1133	2,76	7,0	3,39
n_D^2	2,09757		2,09827		-0,00070	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80424		0,80294			
viscositeit (cpoise)	19,42		19,84			

Tabel 4-11

Oplossing 7 en mengsel 4 bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 7		Mengsel 4		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1055	--	2,0873	--	18,2	--
859	2,1154	9,11	2,0991	6,02	16,3	3,09
2580	2,1091	9,31	2,0958	5,74	13,3	3,57
3441	2,1089	9,82	2,0958	6,06	13,1	3,76
8490	2,0989	6,88	2,0883	3,42	10,6	3,46
23596	2,1014	6,66	2,0932	3,20	8,2	3,46
34450	2,1102	6,50	2,1031	2,93	7,2	3,57
n_D^2	2,08745		2,08817		-0,00072	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79761		0,79634			
viscositeit (cpoise)	12,93		13,24			

Tabel 4-12

Oplossing 7 en mengsel 4 bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 7		Mengsel 4		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0933	--	2,0758	--	17,6	--
861	2,1047	8,27	2,0889	5,78	15,8	2,49
2587	2,0989	9,00	2,0858	5,60	13,0	3,40
3449	2,0983	9,47	2,0858	6,00	12,5	3,47
8509	2,0897	7,12	2,0783	3,63	11,4	3,49
23650	2,0918	7,25	2,0835	3,71	8,3	3,54
34532	2,1002	6,54	2,0930	3,13	7,3	3,41
n_D^2	2,07726		2,07780		-0,00055	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79085		0,78962			
viscositeit (cpoise)	9,20		9,36			

Tabel 4-13

Oplossing 6 en mengsel 3 bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 6		Mengsel 3		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1265	--	2,1091	--	17,1	--
855	2,1336	10,57	2,1183	6,46	15,2	4,11
2570	2,1265	9,45	2,1147	5,98	11,8	3,47
3426	2,1264	9,71	2,1155	6,15	10,9	3,56
8458	2,1147	6,48	2,1056	3,19	9,1	3,29
23513	2,1163	6,23	2,1095	2,90	7,8	3,33
34289	2,1301	5,79	2,1229	2,65	7,2	3,14
n_D^2	2,10581		2,10621		-0,00040	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,81023		0,80880			
viscositeit (cpoise)	28,93					

Tabel 4-14

Oplossing 6 en mengsel 3 bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 6		Mengsel 3		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1156	--	2,0979	-	17,7	--
857	2,1244	10,06	2,1083	6,28	16,0	3,78
2575	2,1175	9,59	2,1049	6,00	13,7	3,59
3434	2,1175	9,69	2,1054	6,24	12,1	3,45
8475	2,1064	6,83	2,0968	3,38	9,6	3,45
23556	2,1086	6,19	2,1012	3,05	7,4	3,14
34370	2,1201	6,40	2,1127	2,83	7,4	3,57
n_D^2	2,09607		2,09705		-0,00098	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80363		0,80229			
viscositeit (cpoise)	18,30					

Tabel 4-15

Oplossing 6 en mengsel 3 bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 6		Mengsel 3		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1036	--	2,0863	--	17,3	--
859	2,1143	9,20	2,0981	6,09	16,2	3,11
2581	2,1078	9,39	2,0948	5,92	13,0	3,47
3442	2,1072	9,75	2,0947	6,20	12,5	3,55
8493	2,0975	6,99	2,0876	3,53	9,9	3,46
23606	2,0997	6,44	2,0919	3,45	7,8	2,99
34455	2,1096	6,66	2,1020	2,98	7,6	3,68
n_D^2	2,08626		2,08730		-0,00104	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79696		0,79568			
viscositeit (cpoise)	12,38					

Tabel 4-16

Oplossing 6 en mengsel 3 bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 6		Mengsel 3		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0915	--	2,0750	--	16,5	--
861	2,1037	8,23	2,0878	5,87	15,9	2,36
2587	2,0980	9,12	2,0847	5,85	13,2	3,27
3450	2,0974	9,56	2,0849	6,07	12,6	3,49
8513	2,0878	7,13	2,0781	3,69	9,7	3,44
23659	2,0903	6,78	2,0832	3,24	7,1	3,54
34547	2,0985	6,45	2,0920	3,09	6,5	3,36
n_D^2	2,07596		2,07660		-0,00064	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79038		0,78910			
viscositeit (cpoise)	8,88					

Tabel 4-17

Oplossing 14 en mengsel 5 bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 14		Mengsel 5		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1220	--	2,1029	--	19,2	--
356	2,1292	10,01	2,1126	6,14	16,6	3,87
2572	2,1222	9,33	2,1092	5,49	13,0	3,84
3430	2,1220	9,50	2,1096	5,77	12,5	3,73
8470	2,1083	6,34	2,0999	2,98	8,9	3,36
23579	2,1113	6,08	2,1044	2,96	6,9	3,12
34338	2,1240	5,73	2,1172	2,43	6,8	3,30
n_D^2	2,10073		2,10096		-0,00023	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80836		0,80708			
viscositeit (cpoise)	20,79					

Tabel 4-18

Oplossing 14 en mengsel 5 bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 14		Mengsel 5		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1100	--	2,0915	--	18,5	--
858	2,1191	9,41	2,1022	5,96	16,8	3,45
2578	2,1124	9,37	2,0990	5,49	13,4	3,88
3438	2,1116	9,43	2,0991	5,67	12,5	3,76
8485	2,1016	7,00	2,0896	2,98	12,0	4,02
23587	2,1029	6,33	2,0958	3,21	7,1	3,12
34425	2,1133	5,84	2,1070	2,57	6,4	3,27
n_D^2	2,09219		2,09254		-0,00035	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80173		0,80033			
viscositeit (cpoise)	13,68					

Tabel 4-19

Oplossing 14 en mengsel 5 bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 14		Mengsel 5		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0971	--	2,0791	--	18,0	--
860	2,1084	8,67	2,0916	5,71	16,8	2,96
2585	2,0232	9,15	2,0887	5,41	13,6	3,74
3446	2,1025	9,50	2,0889	5,72	13,6	3,78
8503	2,0925	7,59	2,0808	3,27	11,6	4,32
23639	2,0938	6,44	2,0865	3,42	7,4	3,02
34509	2,1030	5,80	2,0962	2,66	6,8	3,14
n_D^2	2,08213		2,08222		-0,00009	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79492		0,79350			
viscositeit (cpoise)	9,44					

Tabel 4-20

Oplossing 14 en mengsel 5 bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 14		Mengsel 5		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0845	--	2,0679	--	16,6	--
862	2,0976	7,78	2,0811	5,47	16,5	2,31
2591	2,0921	8,82	2,0782	5,34	13,9	3,48
3454	2,0921	9,43	2,0786	5,64	13,5	3,79
8525	2,0819	8,24	2,0712	3,41	10,7	4,83
23692	2,0844	6,72	2,0768	3,51	7,6	3,21
34595	2,0926	5,81	2,0858	2,83	6,7	2,98
n_D^2	2,07156		2,07239		-0,00083	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,78810		0,78669			
viscositeit (cpoise)	6,89					

Tabel 4-21

Oplossing 5 en mengsel 2 bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 5		Mengsel 2		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,1113	--	2,0790	--	32,4	--
858	2,1196	11,25	2,0898	5,49	29,8	5,76
2579	2,1105	12,22	2,0870	5,09	23,5	7,13
3440	2,1099	12,59	2,0874	5,35	22,5	7,14
8497	2,0849	10,59	2,0666	2,98	18,3	7,61
23634	2,0946	9,52	2,0826	3,19	12,0	6,33
34473	2,1074	10,15	2,0960	2,72	11,4	7,43
n_D^2	2,07910		2,07951		-0,00041	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,80044		0,79797			
viscositeit (cpoise)	6,61					

Tabel 4-22

Oplossing 5 en mengsel 2 bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 5		Mengsel 2		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0971	--	2,0659	--	31,2	--
860	2,1081	9,99	2,0782	5,32	29,8	4,67
2586	2,1001	11,89	2,0756	5,03	24,5	6,86
3449	2,0990	12,69	2,0756	5,25	23,4	7,44
8520	2,0736	10,53	2,0564	3,07	17,1	7,46
23682	2,0862	9,94	2,0730	3,13	13,2	6,81
34574	2,0951	9,43	2,0845	2,75	10,6	6,68
n_D^2	2,06759		2,06813		-0,00054	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,79285		0,79041			
viscositeit (cpoise)	3,96					

Tabel 4-23

Oplossing 5 en mengsel 2 bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 5		Mengsel 2		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0831	--	2,0534	--	29,8	--
863	2,0950	9,06	2,0659	5,07	29,1	3,99
2593	2,0886	11,27	2,0634	4,89	25,2	6,38
3458	2,0873	12,27	2,0637	5,19	23,6	7,08
8540	2,0635	10,29	2,0466	2,99	16,9	7,30
23742	2,0767	10,05	2,0617	3,10	14,0	6,95
34662	2,0845	8,46	2,0728	2,91	11,7	5,55
n_D^2	2,05624		2,05699		-0,00075	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,78519		0,78280			
viscositeit (cpoise)	3,07					

Tabel 4-24

Oplossing 5 en mengsel 2 bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 5		Mengsel 2		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0698	--	2,0410	--	28,8	--
866	2,0817	7,87	2,0539	4,89	27,9	2,98
2600	2,0766	10,55	2,0516	4,94	25,0	5,61
3469	2,0745	11,54	2,0515	5,02	23,0	6,52
23806	2,0644	9,98	2,0504	3,74	14,1	6,24
34752	2,0738	9,79	2,0606	2,97	13,2	6,82
n_D^2	2,04499		2,04584		-0,00085	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,77759		0,77524			
viscositeit (cpoise)	2,45					

Tabel 4-25

Oplossing 8 en cyclohexaan bij 15°C

Frek. (MHz)	Oplossing 8		Cyclohexaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0499	--	2,0317	--	18,2	--
870	2,0630	5,04	2,0449	3,19	18,1	1,85
2611	2,0602	6,50	2,0439	2,49	16,2	4,01
3482	2,0595	7,13	2,0446	2,70	14,9	4,43
8592	2,0492	5,53	2,0369	0,69	12,3	4,84
23883	2,0512	5,55	2,0425	1,57	8,8	3,98
34830	2,0644	5,39	2,0560	1,24	8,4	4,15
n_D^2	2,04178		2,04221		-0,00043	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,78449		0,78320			
viscositeit (cpoise)	1,07					

Tabel 4-26

Oplossing 8 en cyclohexaan bij 25°C

Frek. (MHz)	Oplossing 8		Cyclohexaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0342	--	2,0165	--	17,7	--
873	2,0475	4,68	2,0301	3,16	17,3	1,52
2620	2,0451	5,99	2,0292	2,48	15,9	3,51
3494	2,0453	6,73	2,0299	2,69	15,4	4,04
8620	2,0359	5,26	2,0236	0,68	12,3	4,58
23958	2,0384	5,54	2,0304	1,52	8,0	4,02
34960	2,0491	5,29	2,0412	1,24	7,9	4,05
n_D^2	2,02789		2,02809		-0,00020	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,77526		0,77394			
viscositeit (cpoise)	0,90					

Tabel 4-27

Oplossing 8 en cyclohexaan bij 35°C

Frek. (MHz)	Oplossing 8		Cyclohexaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0179	--	2,0009	--	17,0	--
876	2,0319	4,36	2,0152	3,12	16,7	1,24
2630	2,0299	5,51	2,0142	2,39	15,7	3,12
3507	2,0301	6,32	2,0150	2,64	15,2	3,68
8650	2,0221	5,35	2,0095	0,72	12,6	4,63
24036	2,0252	5,20	2,0159	1,58	9,3	3,62
35090	2,0340	5,05	2,0262	1,29	7,8	3,76
n_D^2	2,01325		2,01316		0,00009	
dichtheid (10^{-3}kgm^{-3})	0,76568		0,76437			
viscositeit (cpoise)	0,76					

Tabel 4-28

Oplossing 8 en cyclohexaan bij 45°C

Frek. (MHz)	Oplossing 8		Cyclohexaan		Verschil	
	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	ϵ'	$\epsilon'' \times 10^3$	$\Delta \epsilon' \times 10^3$	$\Delta \epsilon'' \times 10^3$
0,1	2,0016	--	1,9854	--	16,2	--
880	2,0159	4,14	2,0000	3,12	15,9	1,02
2640	2,0142	5,04	1,9991	2,41	15,1	2,63
3520	2,0145	5,84	1,9998	2,59	14,7	3,25
8681	2,0077	4,90	1,9957	0,70	12,1	4,20
24124	2,0104	6,11	2,0018	1,39	8,7	4,72
35211	2,0200	5,73	2,0112	1,30	8,8	4,43

n_D^{20} 1,99940 1,99930 0,00010

dichtheid
(10^{-3}kgm^{-3}) 0,75588 0,75460

viscositeit
(cpoise) 0,65

HOOFDSTUK 5

METINGEN AAN OPLOSSINGEN VAN LECITHINE IN BENZEEN

Algemeen wordt aangenomen, dat de lecithinemoleculen in benzeen niet monodispers zijn opgelost, doch micellen vormen^{1,2,25,78}. Het is te verwachten, dat de diëlektrische eigenschappen hierdoor zullen worden beïnvloed. Een meting van de diëlektrische parameters zou dan nadere gegevens over de micellen moeten opleveren.

5.1 BEREIDING

De gebruikte lecithine werd geïsoleerd uit de dooiers van kipeeieren en wel door isolatie van de lipiden en chromatografische scheiding van deze lipiden*. Door extractie met aceton werden water en enkele lipiden uit de dooiers verwijderd. Het residu werd behandeld met een methanol-chloroform (33%) mengsel, waarin de lipide-fractie oploste. Om de plasmalogenen af te breken werd deze oplossing met zoutzuur aangezuurd tot 0,1 N. Na ongeveer 45 minuten is deze afbraak nagenoeg volledig; de fosfolipiden werden vervolgens geïsoleerd door water toe te voegen, waarbij in het zo gevormde tweelagen-systeem de lipiden zich in de chloroformlaag bevonden. Na scheiding en afdampen van het oplosmiddel werd het lipidenmengsel in chloroform opgenomen en op een aluminiumoxidekolom als volgt chromatografisch gescheiden. Elutie met chloroform verwijderde alle niet-fosfolipiden, die nog aanwezig waren. Vervolgens werd een eluens bestaande uit 0,5 vol.% water, 4,5 vol.% methanol en 95 vol.% chloroform, gebruikt. Uit controle met behulp van dunne laag chromatografie bleek dat de eerste fracties geen andere fosfolipiden dan lecithine bevatten en dat in de latere de hoeveelheid sfingomyeline toenam. De fracties met niet of nauwelijks aantoonbare hoeveelheden sfin-

*De scheidingen werden op het Gaubius Instituut ontwikkeld en uitgevoerd door de heer O.M. Luinenburg.

gomyeline werden verzameld, ingedampt en op een silica-kolom gebracht. Bij de elutie met chloroform-methanol mengsels met steeds hogere concentraties methanol werd lecithine gescheiden van de resterende onzuiverheden. De kleurloze fracties, waarin met dunne laag chromatografie geen andere stoffen dan lecithine aantoonbaar waren, werden verzameld en drooggedampt. De aldus verkregen lecithine werd in methanol opgelost en bij ongeveer -15°C bewaard; onder deze omstandigheden treden geen omzettingen op.

Uit gaschromatografische analyse bleek dat van de vetzuren circa 45% verzadigd en 55% onverzadigd is. Gemiddeld bestaan de vetzuren uit 17,6 koolstofatomen, het fosforgehalte is 3,99 gew.%. Hieruit volgt een moleculairgewicht van 780.

De oplossingen in benzeen werden als volgt bereid: van een bepaalde hoeveelheid oplossing van lecithine in methanol met bekende concentratie lecithine werd de methanol onder verminderde druk afgedampt. Vervolgens werd de lecithine opgelost in droge benzeen, welke daarna (weer onder verminderde druk) werd afgedampt. Dit oplossen in en afdampen van benzeen werd vier à vijf maal herhaald. Het gewicht van de lecithine werd bepaald, waarna een bekende hoeveelheid benzeen werd toegevoegd.

5.2 APPARATUUR

Begonnen werd met metingen met behulp van trilholten (825 - 31000 MHz). De resultaten maakten duidelijk, dat het maximum van de absorptiecurve bij lagere frekwenties ligt. Om die reden werd verder bij 1 MHz en hogere frekwenties gemeten.

Voor frekwenties van 1-15 MHz was een Hatfield-brug model LE 300 A beschikbaar. Als meetcel werd een coaxiale cel gekozen en wel diegene die gebruikt wordt voor het meten van diëlektrische constanten bij 100 kHz⁵⁴. Bij frekwenties van 32-88 MHz werd de Boonton-RX-meter (type 250-A) gebruikt^{73,74}, met een meetcel zoals beschreven door de Vos⁵⁴ (leegcapaciteit 5,0 pF). In beide opstellingen is de nauwkeurigheid waarmee men verschillen tussen ϵ' van oplosmiddel en oplossing kan bepalen zo gering, dat van meting hiervan werd afgezien. De meting van de diëlektrische verliezen was wel mogelijk. De fout in $\Delta \epsilon''$ bij de metingen op de Boonton-brug wordt op 10 % geschat. Bij de metingen met behulp van de Hatfield-brug wordt de fout op 5 % geschat.

5.3 RESULTATEN

Bij de metingen van 1-15 MHz werd door de meetcel (met aansluitingen) een ekwivalent schema gekozen, waarbij een capaciteit en een geleidbaarheid parallel geschakeld zijn en samen in serie staan met een zelfinductie. Uit metingen aan de cel, leeg zowel als gevuld met benzeen, werd de zelfinductie bepaald op 3×10^{-7} H en de capaciteit van het met vloeistof gevulde deel van de meetcel op 63,1 pF.

Voor de cel van de Boonton-brug werd het analoge schema genomen, dat ook reeds door de Vos werd gebruikt⁵⁴ (hoofdstuk II, E).

Van 1 tot 15 MHz werden twee oplossingen van lecithine in benzeen gemeten met resp. $3,187 \times 10^{-3}$ en $1,593 \times 10^{-3}$ molfractie lecithine. Bij de Boonton-brug metingen werd een oplossing met $2,78 \times 10^{-3}$ molfractie lecithine gebruikt. In de trilholten (825-3300-4125-22000 en 31000 MHz) werden vijf oplossingen gemeten (molfracties $0,2 \times 10^{-3}$ - $3,2 \times 10^{-3}$ lecithine). Hoewel ϵ'' geen lineaire functie van de concentratie is, zijn de afwijkingen van de lineariteit in vergelijking met de nauwkeurigheid van de overige metingen van ϵ'' zo gering, dat deze afwijkingen niet in de beschouwing opgenomen behoeven te worden. De meetresultaten, omgerekend naar een molfractie lecithine van 2×10^{-3} , zijn in tabel (5-1) vermeld. De diëlektrische constante bij 100 kHz is bekend⁵⁷ (zie tabel(5-2)). Alle metingen werden verricht bij 25°C.

Tabel 5-1

Diëlektrisch verlies van een oplossing van lecithine in benzeen met 2×10^{-3} molfractie lecithine bij 25°

Frekwentie (MHz)	ϵ''	Frekwentie (MHz)	ϵ''
1	0.95	75	11.8
2	1.94	88	11.8
4	2.67	825	6.15
7,5	4.6	3300	4.05
15	8.2	4125	3.50
32	8.9	22000	2.04
44	10,5	31000	1.98
64	11,1		

5.4 BESPREKING VAN DE RESULTATEN

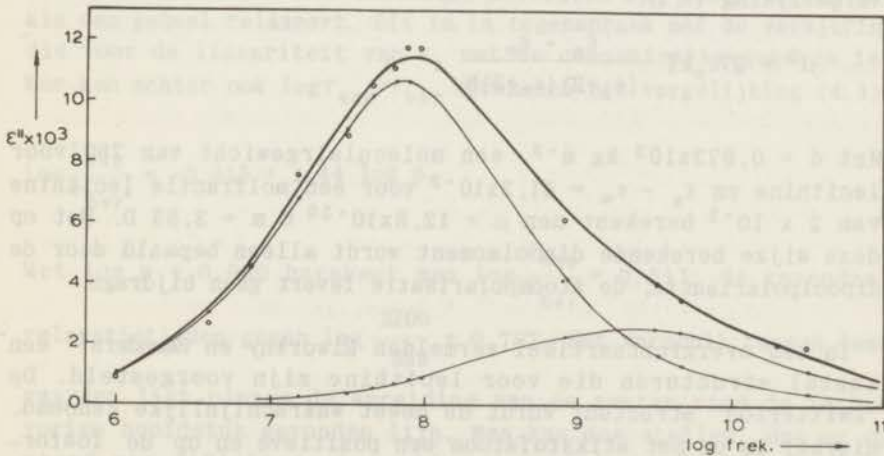
Indien men de verkregen absorptiecurve gaat analyseren in termen van de gebruikelijke relaxatietijdverdelingen (één relaxatietijd (Debye), cirkelboog (Cole en Cole), scheve boog (Cole en Davidson) en omgekeerde boog (Fang)), blijkt het volgende:

- 1° De helling van de log frek - ϵ'' curve is aan de laagfrequent kant niet steil genoeg om een beschrijving met een enkele relaxatietijd mogelijk te maken.
- 2° Om dezelfde reden komt een enkele scheve boog niet in aanmerking.
- 3° Daar de curve niet symmetrisch is, kan een enkele cirkelboog niet voldoen.
- 4° Een beschrijving van het laagfrequent deel met een enkele omgekeerde scheve boog^{79,80} is mogelijk; het hoogfrequent deel is dan niet met een van de genoemde functies te beschrijven.

Een bevredigend resultaat kan worden verkregen met twee cirkelbogen. Voor het diëlektrische verlies geldt dan:

$$\epsilon'' = \frac{\Delta \epsilon_{s1} - \Delta \epsilon_{\infty 1}}{2} \left\{ \frac{\cos \left(\alpha_1 \frac{\pi}{2} \right)}{\cosh \left[(1-\alpha_1) \ln \omega \tau \right] + \sin \alpha_1 \frac{\pi}{2}} \right\} +$$

$$+ \frac{\Delta \epsilon_{s2} - \Delta \epsilon_{\infty 2}}{2} \left\{ \frac{\cos \alpha_2 \frac{\pi}{2}}{\cosh \left[(1-\alpha_1) \ln \omega \tau \right] + \sin \alpha_2 \frac{\pi}{2}} \right\}$$



Figuur 5-1 Het diëlektrische verlies van lecithine opgelost in benzeen als functie van logfрек.

Index 1 heeft op het laagfrequent relaxatiegebied betrekking en index 2 op het hoogfrequent relaxatiegebied.

De parameterwaarden die de beste aanpassing geven zijn in de tabel (5-2) vermeld.

Tabel 5-2

Relaxatieparameters van lecithine opgelost in benzeen

	Laagfrequent relaxatiegebied	Hoogfrequent relaxatiegebied
Relaxatie- frequentie(MHz)	72,5	2250
α	0,25	0,35
$\Delta \epsilon_s$	49,4	17,4
$\Delta \epsilon_\infty$	17,4	8,1
ϵ''_{\max}	10,7	2,6
τ (psec)	2200	71

Uit de som van de amplituden ($\Delta \epsilon_{s1} - \Delta \epsilon_{\infty 2}$) is een dipoolmoment te berekenen, op analoge wijze als bij de berekening van het dipoolmoment van broombenzeen in cyclohexaan en wel volgens vergelijking (3.1):

$$\mu^2 = 27\epsilon_0 kT \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{(\epsilon_s + 2)(\epsilon_\infty + 2)N}$$

Met $d = 0,873 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, een moleculairgewicht van 780 voor lecithine en $\epsilon_s - \epsilon_\infty = 41,3 \times 10^{-3}$ voor een molfractie lecithine van 2×10^{-3} berekent men $\mu = 12,8 \times 10^{-30} \text{ C m} = 3,83 \text{ D}$. Het op deze wijze berekende dipoolmoment wordt alleen bepaald door de dipoolpolarisatie; de atoompolarisatie levert geen bijdrage.

In een overzichtsartikel vermelden Elworthy en Saunders⁷⁷ een aantal structuren die voor lecithine zijn voorgesteld. De "Zwitterion" structuur wordt de meest waarschijnlijke genoemd. Hierbij is op het stikstofatoom een positieve en op de fosforgroep een negatieve elementaire lading aanwezig. De afstand tussen de fosforgroep en het stikstofatoom is minimaal enkele ångströms.

Het dipoolmoment zou dan 12 à 20 D moeten bedragen. Het gemeten dipoolmoment is 3,83, zodat de "Zwitterion" structuur zeker niet de meest waarschijnlijke is, althans in benzeen-oplossingen.

Uit metingen van de diëlektrische constante van oplossingen van lecithine in benzeen van verschillende concentraties bij 100 kHz blijkt, dat ϵ' een lineaire functie is van de concentratie⁷⁵. Indien associatie van lecithinemoleculen optreedt, moet men om dit te verklaren aannemen dat de mate van associatie onafhankelijk is van de concentratie, of zó is, dat de beweeglijkheid van de polaire groepen niet wordt beïnvloed. Beide veronderstellingen zijn op grond van algemene thermodynamische overwegingen minder waarschijnlijk dan het aannemen van een monodisperse oplossing.

De relaxatietijd van een lecithinemolecuul kan men volgens de vergelijking van Debye, $\tau = 3 \frac{V\eta}{kT}$, waarin V het volume van een

lecithinemolecuul is, berekenen. Indien men dit volume berekent met van der Waals atoomincrementen⁷¹ vindt men 821 Å³ (het volume van vijfwaardige fosfor is niet vermeld; hiervoor is het volume van driewaardige gebruikt). Met $\eta = 6,0 \times 10^{-4}$ kg m⁻¹ sec⁻¹, $k = 1,38 \times 10^{-23}$ Joule/°K en $T = 298^\circ\text{K}$ berekent men $\tau = 359$ psec.

Volgens de theorie van Meakins (vergelijk § 4-4) zou de vergelijking van Debye moeten voldoen, nu p, de verhouding tussen de moleculaire volumes van opgeloste stof en oplosmiddel, 9,8 is. De gemeten langste relaxatietijd is 2200 psec; men zou dus kunnen veronderstellen dat zes lecithine-moleculen een groep vormen die als een geheel relaxeert. Dit is in tegenspraak met de verklaring die voor de lineariteit van ϵ_s met de concentratie gegeven is. Men kan echter ook $\log \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}}$ berekenen uit vergelijking (4.1).

$$\log \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}} = -0,915 + 1,44 \log p.$$

Met $\log p = 0,990$ berekent men $\log \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}} = 0,511$; de gevonden relaxatietijden geven $\log \frac{2200}{359} = 0,787$. Het verschil tussen deze

waarden ligt binnen de spreiding van de punten rond de in het vorige hoofdstuk gevonden lijn. Men kan dus stellen, dat er op grond van diëlektrische metingen (zowel van ϵ_s als van het

diëlektrische verlies) geen reden is de aanwezigheid van micellen te veronderstellen in oplossingen van lecithine in benzeen.

Sommige onderzoekers echter zijn op grond van resultaten, verkregen met andere technieken, tot andersluidende conclusies gekomen^{25,77}. Faure vindt uit dialyse-experimenten bij oplossingen van 1 % lecithine in heptaan en benzeen moleculairgewichten van 8000 à 16000. Hij heeft deze getallen met behulp van vriespuntsdalingsmetingen geverifieërd. Elworthy vindt bij meting van de osmotische druk bij 25°C bij molfracties kleiner dan $0,9 \times 10^{-4}$ moleculairgewichten van 3100, bij een molfractie van 10^{-3} een moleculairgewicht van 20.000.

Een overeenkomstige discrepantie tussen resultaten verkregen uit diëlektrische metingen enerzijds en resultaten verkregen met andere technieken anderzijds wordt beschreven door Debijs en Coll⁷⁶. Zij maten het dipoolmoment en de dampspanningsverlaging van oplossingen van α -monoglyceriden in a-polaire oplosmiddelen. Bij oplossingen van monocaprine in tetrachloorkoolstof neemt het moleculairgewicht (berekend uit de dampspanningsverlaging) toe van 246 (theoretisch moleculair gewicht, bij oneindige verdunning) tot 450 (bij molfractie $4,5 \times 10^{-3}$). Dipoolmomentmetingen geven echter slechts een variatie van 5 % van het dipoolmoment te zien. Als verklaring wordt de mogelijkheid gegeven dat de associatieproducten voor het grootste gedeelte een willekeurige structuur vertonen. Noodzakelijkerwijs moet men dan echter ook stellen dat de associatie zodanig verloopt dat de dipolen zich nog volledig vrij kunnen bewegen en dit lijkt op zijn minst onwaarschijnlijk. Tot nu toe is er geen verklaring voor deze tegenstelling gevonden.

SUMMARY

Dielectric investigations in the high frequency range are often hampered by the relatively large quantities of material required for the measurements. To make it possible to perform such studies on substances available only in very limited quantities (i.e. a few grams), an attempt was made to develop a method for the measurement of dilute solutions of polar compounds in non-polar solvents. After comparing a number of methods, and taking into account the fact that the dispersion of solutions usually lies in the centimetre wavelength region, we decided to construct a number of resonant cavities. Three cylindrical cavities were constructed for use in combination with the waveguide equipment available (X, K, and Q bands); for measurements at lower frequencies, a coaxial cavity was made.

The theory underlying the measurement of dielectric constants and dielectric losses by resonant cavities is discussed. The concepts of resonant frequency and Q-factor are defined, and the computation, starting from these quantities, of the dielectric constant and dielectric loss is described. The theory of the unloaded cavity is then derived from Maxwell's laws. Since the influence of the transmission lines coupled to the cavity cannot be treated in this manner, the theory of the loaded cavity is described on the basis of an equivalent circuit.

To insure comparability of the measurements on solution and solvent, the measuring cells were designed in such a way that the cells could be filled and emptied without dislocating any of their parts. The apparatus with which these cells were used is described. Both the resonant frequency and the Q-factor are determined by measurement of the energy transmission at a number of frequencies near the resonant frequency. For this purpose the generator can be phase-locked to a standard frequency of high stability.

The accuracy of the method is discussed, and special attention is given to the precision of the determination of the parameters of the solute.

The approximations made in the derivation of the equations give

rise to inaccuracies. For some of these sources of inaccuracy the possible corrections are given; for others, the maximum size of the error is determined or estimated. Other sources of error are not discussed. To give an impression of the accuracy of the method, the results of a number of measurements on solutions of bromobenzene in cyclohexane are compared with the data in the literature.

More extensive investigations were made on glyceroltriacetate. This compound was measured undiluted and also in solvents of different viscosity, viz. cyclohexane, squalane, and mixtures of the two (ranging in viscosity from 0.7 to 40 cp). These measurements were done at temperatures between 15 and 45°C. The frequency dependence of the $\Delta \epsilon'$ and $\Delta \epsilon''$ values (i.e. the differences between the values for solution and solvent) is described by two discrete relaxation times. The calculated relaxation times can be reasonably represented by the equations $\tau_1 = 4.53 \times 10^{-9} \eta^{0.44}$ and $\tau_2 = 1.25 \times 10^{-11} \eta^{0.12}$ (τ in sec. η in poise)

With Debye's equation a relaxation time τ_{ber} can be calculated from the viscosity and the molecular volume. If we calculate

$\log \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{ber}}}$ for our measurements and those of Meakins and plot them

against $\log p$ (p being the ratio between the molecular volumes of solute and solvent) it proves possible to represent the points by an empirical linear equation. This equation also holds for the values obtained by Nelson and Smyth. Since there are no indications that the proposition of Meakins is correct (i.e. the validity of Debye's equation for $p > 3$), it is proposed that the equation of Nelson and Smyth ($\tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{ber}} = 1 - e^{-0.15p^2}$), in which the proposition of Meakins has been incorporated, be replaced by the equation $\log (\tau_{\text{exp}}/\tau_{\text{ber}}) = -0.915 + 1.44 \log p$.

The results of loss measurements on lecithin dissolved in benzene are given. According to some authors, lecithin forms micelles in benzene, which would also influence the dielectric properties. Measurements of these properties would therefore provide information about the amount of micelle formation. The absorption curve resulting from our measurements is analysed in two distributions of relaxation times according to Cole and Cole (circular arcs).

The longest relaxation time can be explained following the Debye theory by assuming groups of six lecithin molecules, but also by assuming a monomolecular solution of lecithin in benzene,

provided that use is made of the present results of the measurements on glyceroltriacetate. Measurements of the static dielectric constants show that this second possibility offers the best explanation. For the present no explanation can be put forward for the contradiction between our conclusions and the opinions in the literature concerning micelle formation of lecithin.

1. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1167 (1960).
2. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1171 (1960).
3. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1175 (1960).
4. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1179 (1960).
5. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1183 (1960).
6. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1187 (1960).
7. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1191 (1960).
8. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1195 (1960).
9. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1199 (1960).
10. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1203 (1960).
11. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1207 (1960).
12. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1211 (1960).
13. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1215 (1960).
14. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1219 (1960).
15. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1223 (1960).
16. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1227 (1960).
17. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1231 (1960).
18. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1235 (1960).
19. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1239 (1960).
20. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1243 (1960).
21. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1247 (1960).
22. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1251 (1960).
23. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1255 (1960).
24. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1259 (1960).
25. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1263 (1960).
26. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1267 (1960).
27. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1271 (1960).
28. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1275 (1960).
29. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1279 (1960).
30. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1283 (1960).
31. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1287 (1960).
32. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1291 (1960).
33. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1295 (1960).
34. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1299 (1960).
35. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1303 (1960).
36. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1307 (1960).
37. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1311 (1960).
38. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1315 (1960).
39. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1319 (1960).
40. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1323 (1960).
41. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1327 (1960).
42. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1331 (1960).
43. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1335 (1960).
44. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1339 (1960).
45. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1343 (1960).
46. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1347 (1960).
47. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1351 (1960).
48. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1355 (1960).
49. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1359 (1960).
50. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1363 (1960).
51. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1367 (1960).
52. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1371 (1960).
53. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1375 (1960).
54. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1379 (1960).
55. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1383 (1960).
56. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1387 (1960).
57. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1391 (1960).
58. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1395 (1960).
59. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1399 (1960).
60. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1403 (1960).
61. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1407 (1960).
62. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1411 (1960).
63. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1415 (1960).
64. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1419 (1960).
65. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1423 (1960).
66. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1427 (1960).
67. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1431 (1960).
68. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1435 (1960).
69. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1439 (1960).
70. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1443 (1960).
71. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1447 (1960).
72. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1451 (1960).
73. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1455 (1960).
74. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1459 (1960).
75. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1463 (1960).
76. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1467 (1960).
77. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1471 (1960).
78. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1475 (1960).
79. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1479 (1960).
80. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1483 (1960).
81. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1487 (1960).
82. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1491 (1960).
83. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1495 (1960).
84. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1499 (1960).
85. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1503 (1960).
86. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1507 (1960).
87. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1511 (1960).
88. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1515 (1960).
89. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1519 (1960).
90. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1523 (1960).
91. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1527 (1960).
92. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1531 (1960).
93. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1535 (1960).
94. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1539 (1960).
95. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1543 (1960).
96. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1547 (1960).
97. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1551 (1960).
98. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1555 (1960).
99. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1559 (1960).
100. J. H. Duerksen, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1563 (1960).

LITTERATUURLIJST

1. P.H. Elworthy, *J. Chem. Soc.* 813 (1959)
2. M. Faure en J. Legault-Demare, *Bull. Soc. Chim. Biol.* **32**, 509 (1950)
3. J.S. Dryden en R.J. Meakins, *Australian J. Sci. Res.* **A4**, 616 (1951)
4. W.M. Heston Jr., A.D. Franklin, E.J. Hennely en C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3443 (1950)
5. E. Fatuzzo en P.R. Mason, *J. Sci. Instr.* **42**, 37 (1965)
6. E. Fatuzzo en P.R. Mason, *J. Appl. Phys.* **36**, 427 (1965)
7. F.H. Branin, *J. Appl. Phys.* **23**, 990 (1952)
8. T.J. Buchanan en E.H. Grant, *Brit. J. Appl. Phys.* **6**, 64 (1955)
9. E.H. Grant, *Brit. J. Appl. Phys.* **6**, 181 (1955)
10. J. Middelhoek, *Dissertatie*, Leiden (1967)
11. H. Kramer, *Z. Physik* **157**, 134 (1959)
12. F. Hufnagel en G. Klages, *Z. Angew. Physik* **12**, 202 (1960)
13. W.F. Hassel, M.D. Magee, S.W. Tucker en S. Walker, *Tetrahedron* **20**, 2137 (1961)
14. D. Farmer en S. Walker, *Tetrahedron* **22**, 111 (1966)
15. E.A.S. Cavell, *Trans. Faraday Soc.* **61**, 1578 (1965)
16. D.H. Whiffen en H.W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 114 (1946)
17. D.H. Whiffen en H.W. Thompson, *Trans. Faraday Soc.* **42**, 122 (1946)
18. D.H. Whiffen, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2452 (1948)
19. D.H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 124 (1950)
20. D.H. Whiffen, *Trans. Faraday Soc.* **46**, 130 (1950)
21. W. Zeil, H. Fischer, W. Metzger, K. Wagner en J. Haase, *Z. Elektrochem.* **63**, 1110 (1959)
22. W. Zeil, J. Haase en O. Stiefvater, *Z. Elektrochem.* **65**, 616 (1961)
23. J. Haase en W. Zeil, *Z. Naturforsch.* **18a**, 828 (1963)
24. R. Liébaert, *Dissertatie*, Rijssel (1962)
25. P.H. Elworthy en D.S. McIntosh, *Kolloid Z.* **195**, 27 (1964)
26. R. Becker en F. Sauter, *Theorie der Elektrizität I*, Stuttgart (1962)

27. T. Moreno, Microwave transmission design data, New York (1948)
28. E.L. Ginzton, Microwave measurements, New York (1957)
29. C.G. Montgomery, Technique of microwave measurements, New York (1947)
30. M.L. Toppinga, Ned. Tijdschrift van het radiogenootschap **16**, 185 (1951)
31. J.C. Slater, Microwave electronics, Princeton (1963)
32. C.G. Montgomery, Principles of microwave circuits, New Haven (1947)
33. G.E. Conklin, J. Appl. Phys. **35**, 3228 (1964)
34. G.E. Conklin, Rev. Sci. Instr. **36**, 1347 (1965)
35. M.E. Brodwin en M.K. Parsons, J. Appl. Phys. **36**, 494 (1965)
36. C.H. Collie, J.B. Hasted en D.M. Ritson, Proc. Phys. Soc. **60**, 71, (1948)
37. G. Roussy, Annales des Télécommunications 121 (1964)
38. G. Roussy, J. Phys. Appliquée **26**, 64 A (1965)
39. G. Roussy, I.E.E.E. Trans. Microwave theory and techniques **14**, 171 (1966)
40. B. Bleaney, J.H. Loubser and R.P. Penrose, Proc. Phys. Soc. **59**, 185 (1947)
41. J. Ph. Poley, Theorie en meettechniek der resonatoren voor zeer hoge frekwenties, Rapport R.V.O. 1951
42. J. Lamb, J. Inst. Elec. Engrs. **93A**, 1447 (1946)
43. C. Brot, Dissertatie, Parijs (1957)
44. W. Jackson en J.G. Powles, Trans. Faraday Soc. **42A**, 101 (1946)
45. P. Hedvall en J. Hägglund, Ericsson Technics 89 (1963)
46. V.B. Kazanskii, L.D. Stepin en L.L. Ugrinskii, Instr. Exper. Techn. 121 (1965)
47. E.B. Zal'tsman, Instr. Exp. Techn. 1408 (1965)
48. R.N. Bondarenko en G.I. Gladyshev, Radio Eng. Electron. Phys. 123 (1966)
49. J.K. Sinha en J. Brown, Proc. I.E.E.E. **107 B**, 522 (1960)
50. S.P. Maxwell, Marconi Review **27**, 22 (1964)
51. R.A. Waldron, Marconi Review **27**, 30 (1964)
52. R.A. Waldron, I.E.E.E. Trans. Microwave Theory and Techniques **12**, 123 (1964)
53. S.B. Cohn en K.C. Kelly, I.E.E.E. Trans. Microwave Theory and Techniques **14**, 406 (1966)
54. F.C. de Vos, Dissertatie, Leiden (1958)
55. W.H. Huggins, Proc. Inst. Radio. Engrs. **35**, 906 (1947)
56. F.I. Mopsik en R.H. Cole, Rev. Sci. Instrum. **38**, 708 (1967)
57. E.A.S. Cavell, J. Sci. Instr. **44**, 401 (1967)

58. A.M. Ras, Publicatie in voorbereiding
59. Th. G. Scholte en F.C. de Vos, Rec. Trav. Chim. **72**, 625 (1953)
60. O.C. van Belle, Dissertatie, Leiden (1967)
61. K. Arndt, Handbuch der physikalisch-Chemischen Technik, Stuttgart (1915)
62. R.C. Hardy, N.B.S. monograph 55, (1962)
63. G. Hedestrand, Z. physik. Chem. **B2**, 428 (1929)
64. C.J.F. Böttcher, Theory of Electric Polarisation, Amsterdam (1952)
65. I.F. Halverstadt en W.D. Kumler, J. Am. Chem. Soc. **64**, 2988 (1942)
66. P. Debije, Polar Molecules, New York (1947)
67. Nora Hill, Proc. Phys. Soc. **B67**, 149 (1954)
68. F. Perrin, J. Phys. Radium **5**, 497 (1934)
69. R.J. Meakins, Trans. Faraday Soc. **54**, 1160 (1958)
70. C.P. Smyth, Dielectric behaviour and structure, New York (1955)
71. J.T. Edward, Chem. Ind. 774 (1956)
72. R.D. Nelson en C.P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. **86**, 2704 (1964)
73. P.P.M. Groenewegen, Dissertatie, Leiden (1966)
74. Handleiding van de Boontoon-RX meter (type 250-A)
75. J.P.M. Janson, persoonlijke mededeling
76. P. Debije en H. Coll, J. Colloid Sci. **17**, 220 (1962)
77. P.H. Elworthy en L. Saunders, J. Pharm. Pharmacol. **8**, 1001 (1956)
78. P.H. Elworthy, J. Chem. Soc. 1951 (1959)
79. P.H. Fang, Physica **24**, 970 (1958)
80. P.H. Fang, Physica **27**, 681 (1961)

Op verzoek van de faculteit der Wiskunde en Natuurwetenschappen volgen enige gegevens over mijn universitaire studie.

In 1955 liet ik mij als student inschrijven aan de Rijksuniversiteit te Leiden. In 1959 deed ik candidaatsexamen scheikunde (letter f). De studie voor het doctoraalexamen werd verricht onder leiding van de hoogleraren Dr C.J.F. Böttcher (fysische chemie), Dr C.J. Gorter (experimentele natuurkunde), Dr S.R. de Groot (theoretische natuurkunde) en Dr S. Visser (wiskunde). In 1962 werd het doctoraalexamen afgelegd.

Vanaf 1959 was ik werkzaam op de afdeling fysische chemie II; tot 1962 als candidaatsassistent, van 1962 tot 1967 als wetenschappelijk medewerker in dienst van Z.W.O., daarna als wetenschappelijk ambtenaar I.

A. Koster, T.S.E.S. Tijds. Nieuwste Tijds. 1962
Technisch 14, 171 (1962)
Dit verspreiden, 2, 1, 1.

2. De wetting van Tompa en Ishii. Dat door invoering van een
staalde vermenigvuldigers in hun constructies voor spanning
op stroom in een trillende de Noordrijdheid in de toernamen
voor de kwaliteitsfactor wordt aangegeven, is duidelijk.

H. F. Jansen, T.K. Ishii, Nieuwste Tijds. 1, 10
(1962)

3. De door Koster gegeven afleiding betreffende de (geometrie-
rische) van een trillende is duidelijk.

J. B. Koster, Nieuwste Tijds. 1, 10 (1962)

4. Het laatste van de wetten de vooronderstelling dat de fre-
quentieafhankelijkheid van de reactantie van een trillende een
staat in voor de kwaliteitsfactor.

H. F. Jansen, Tijds. 1, 10 (1962)

5. Het laatste van de wetten de polariseerbaarheid de dimensie L^2 wil
toelichten, verdient het aanbeveling ook in het v.g. v. v. v. v. v.
al deze grondheid te betrekken met behulp van de wetten
als p. v. v. v.

Allen die hebben bijgedragen aan de totstandkoming van dit proefschrift ben ik zeer erkentelijk.

In het bijzonder wil ik de heer G. Selier en zijn medewerkers van de instrumentmakerij bedanken voor het ontwerpen en maken van de meetcellen. Bij het uitvoeren van de experimenten werd ik geassisteerd door de heren Drs R. Groot Wassink en Drs T.H. Tjia; de heer O.M. Luinenburg heeft met zorg de lecithine geïsoleerd. Bij het schrijven van het proefschrift heb ik vele waardevolle adviezen ontvangen van Drs A. Rip.

Het gereedkomen van dit proefschrift heeft veel te danken aan Mej. H.M. de Groot, die de manuscripten uitgetypt heeft, aan de heer H. Tuinhof de Moed, die een groot deel van de tekeningen verzorgde, en aan de heer W.J. Brokaar, die hiervan foto's gemaakt heeft.

10. J. J. van der Waals, *Trans. Faraday Soc.*, 24, 1180 (1928)
11. C. F. Smith, *Dielectric Behaviour and Structure*, New York (1933)
12. J. L. Koenig, *Chem. Ind.*, 714 (1934)
13. E. H. Nielsen en C. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 1704 (1934)
14. F. F. K. Groenewegh, *Dissertatie*, Leiden (1936)
15. Beschrijving van de meetcel-afmetingen (type 220-a)
16. J. P. H. Jansen, *persoonlijke mededeling*
17. F. Debye en E. Coll, *J. Colloid Sci.*, 17, 320 (1962)
18. F. H. Eirworth en L. Saunders, *J. Chem. Phys.*, 10, 1001 (1942)
19. F. H. Eirworth, *J. Chem. Soc.*, 1951 (1951)
20. F. H. Eirworth, *Physica*, 24, 370 (1957)
21. F. H. Eirworth, *Physica*, 27, 221 (1961)

STELLINGEN

1. De door Roussy en anderen geuite voorkeur voor het gebruik van de TE_{01n} -mode in een cilindrische trilholtte bij het meten van diëlektrische eigenschappen is misplaatst.

G. Roussy, I.E.E.E. Trans. Microwave Theory and Techniques 14, 171 (1966)

Dit proefschrift, 3.1.5.

2. De mening van Toman en Ishii, dat door invoering van onbepaalde vermenigvuldigers in hun uitdrukkingen voor spanning en stroom in een trilholtte de meerduidigheid in de formules voor de kwaliteitsfactor wordt opgeheven, is onjuist.

M.P. Toman, T.K. Ishii, Electronics Letters 3, 36 (1967)

3. De door Slater gegeven afleiding betreffende de ingangsimpedantie van een trilholtte is foutief.

J.C. Slater, Microwave Electronics, New York 1962

4. Aron hanteert ten onrechte de vooronderstelling dat de frequentiegevoeligheid van de reactantie van een trilholtte een maat is voor de kwaliteitsfactor.

C.P. Aron, Proc. IEE 114, 1030 (1967)

5. Wanneer men aan de polariseerbaarheid de dimensie L^3 wil toekennen, verdient het aanbeveling ook in het c.g.s. stelsel deze grootheid te introduceren met behulp van formules als $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$.

6. Overeenkomsten in de vorm van de empirische formules waarmee de resultaten van metingen van diëlektrische relaxatie beschreven worden, zijn niet voldoende om tot overeenkomstige relaxatiemechanismen te concluderen.

S. Havriliak, S. Negami, *Polymer* 8, 161 (1967)

7. De manier waarop Glarum ϵ_{∞} hanteert bij de afleiding van zijn algemene formule voor de complexe diëlektrische constante houdt in dat deze formule alleen voor bijzondere relaxatiemechanismen geldig is.

S.H. Glarum, *J. Chem. Phys.* 33, 1371 (1960)

8. Het gebruik dat Nelson en Smyth maken van de suggestie van Meakins inzake het voldoen van experimenteel bepaalde relaxatietijden aan de vergelijking van Debye is niet verantwoord.

R.J. Meakins, *Trans. Faraday Soc.* 54, 1160 (1958)

R.D. Nelson, C.P. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 2704 (1964)

Dit proefschrift, hoofdstuk 4.

9. Uit de diëlektrische eigenschappen van een oplossing van lecithine in benzeen blijkt dat bij een molfractie van 2×10^{-3} het door Elworthy aangenomen voorkomen van micellen aan twijfel onderhevig is.

P.H. Elworthy, *J. Chem. Soc.* 1951 (1959)

Dit proefschrift, hoofdstuk 5.

10. In een aantal gevallen gebruikt Takashima ten onrechte de correctie voorgesteld door Oncley voor de elektrodenpolarisatie.

S. Takashima, *Biochem. Biophys. Acta* 79, 531 (1964)

11. Voor de analyse van een mengsel met onbekende aminozuren verdient het gebruik van een zogenaamde aminozuuranalysator de voorkeur boven de gaschromatografische analysemethode.

12. Het gebruik door Kiho en Rich van de specifieke activiteit ter bepaling van de grootte der polysomen met nascente β -galaktosidase-moleculen uit de resultaten van een suikergradiëntcentrifugatie is onjuist.

Y. Kiho, A. Rich, Proc. Natl. Acad. Sci. 51, 111 (1964)

Y. Kiho, A. Rich, Proc. Natl. Acad. Sci. 54, 1751 (1965)

13. De oorzaak van het verschil in aggregatie van bloedplaatjes bij proefnemingen in vivo en in vitro moet in eerste instantie gezocht worden in het temperatuursverschil bij de eerste stap van de proefnemingen.

M.J.G. Harrison, J.R.A. Mitchell, Lancet 1163 (1966)

D. Busfield, E.G. Tomich, Nature 218, 696 (1968)

