

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА РАСТВОРОВ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В Н-ГЕПТАНЕ

**М.И. ВЕЛИЕВ, Р.М.КАСИМОВ, Ч.О.КАДЖАР**

*Институт Физики НАН Азербайджана*

*AZI143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Приведены результаты исследования диэлектрических свойств растворов метилэтилкетона в н-гептане в диапазоне СВЧ и установлено существование в этих растворах области релаксации дебаевского типа.

Одним из наиболее эффективных методов изучения молекулярной структуры жидких концентрированных растворов полярных молекул является исследование их диэлектрических свойств в широком диапазоне длин волн [1]. Результаты таких исследований используются для нахождения электрических дипольных моментов молекул, времени их релаксации, которые, в свою очередь, позволяют определить геометрическое строение молекул, а также полярность их связей. Кроме того, исследованиями характеристик отражения электромагнитного излучения полярных растворов в диапазоне сверхвысоких частот установлено возникновение при определенных толщинах отражающего слоя этих растворов и концентрациях полярного компонента эффекта избирательного безотражательного поглощения падающего электромагнитного излучения. Это делает возможным получение тонкослойных поглотителей СВЧ излучения с использованием в качестве высокодисперсных наполнителей полярных жидкостей и их растворов, обладающих высокими значениями диэлектрической проницаемости и относительно малыми временами дипольной релаксации [2].

В настоящей работе исследованы диэлектрические свойства метилэтилкетона и его растворов в н-гептане в широком диапазоне длин волн и состава раствора. Учитывая, что диэлектрические свойства кетонов имеют высокие значения диэлектрических постоянных и возможность их применения в качестве наполнителей микроволновых поглотителей, были определены также значения избирательных концентраций растворов метилэтилкетона в н-гептане, при которых возникает эффект безотражательного поглощения в них электромагнитных волн.

Низкочастотные значения диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  метилэтилкетона и его растворов в н-гептане находились при помощи куметра в интервале частот 5÷10МГц и температуре 20°С. Для этого была изготовлена кювета, представляющая собой герметичный цилиндрический конденсатор постоянной емкости. Диэлектрическая проницаемость определялась по полученным резонансным значениям емкости куметра с подключенной к нему параллельно кюветой при фиксированной частоте по формуле:

$$\epsilon_0 = \frac{C_1 - C_2}{C_0} + 1, \quad (1)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  – соответственно резонансные значения емкости куметра в случае пустой и заполненной жидкостью кюветы с собственной емкостью  $C_0$ .

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  проводились волноводным методом при температуре 20°С и длинах волн  $\lambda=4.28; 10$  и 20мм с использованием панорамных измерителей стоячей волны по напряжению Р2-66, РР-67, Р2-69 и индикаторного устройства Я2Р-67, с которыми были связаны короткозамкнутые на конце измерительные волноводные ячейки,

представляющие собой отрезок стандартного герметичного прямоугольного волновода, заполняемого исследуемой жидкостью и отделенного от остальной части волноводного тракта слюдяной прокладкой. В задней части ячеек размещался короткозамыкающий металлический поршень, связанный через штангу с микрометрическим устройством и снабженный возвратной пружиной для безлюфтного регулирования его линейного перемещения при регулировании толщины отражающего слоя раствора. В теле поршня сделаны канавы для протока жидкости и устранения возможности образования в рабочей части ячейки воздушных пузырей. Для определения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  метилэтилкетона и его растворов в н-гептане использовался метод, основанный на измерении коэффициентов стоячей волны  $\eta$  и толщины  $l$  отражающего слоя вещества, при которых амплитуды отраженной волны достигают своих минимальных и максимальных значений [3].

Погрешности определения  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  составили соответственно 0,5%; 1% и 2%. Полученные значения измеренных параметров приведены в Таблице 1.

**Таблица 1.**

Значения статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$  при температуре 20°C, диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  растворов метилэтилкетона в н-гептане при длинах волн  $\lambda=4.28; 10$  и 20мм. Объемные концентрации  $\phi$  полярного компонента в %,  $\epsilon_\infty$  - найденные значения высокочастотной диэлектрической проницаемости.

φ, % объем	$\epsilon_0$	$\lambda=4.28$ мм		$\lambda=10$ мм		$\lambda=20$ мм		$\epsilon_\infty$
		$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\epsilon'$	$\epsilon''$	
100	21,85	6,31	7,65	11,76	9,54	15,20	8,60	2,70
80	14,91	4,59	4,08	9,06	6,12	11,85	5,03	2,80
60	10,24	4,13	2,97	7,15	3,79	8,24	3,63	2,65
50	8,15	3,93	2,62	6,25	2,65	6,72	2,50	2,30
40	6,70	3,59	1,95	5,35	2,04	5,58	1,95	2,35
20	4,02	2,75	1,03	3,05	0,89	3,13	0,67	2,25
10	2,95	2,51	0,60	2,62	0,47	2,64	0,34	2,06

Зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  растворов метилэтилкетона в н-гептане в плоскости координат  $[\epsilon', \epsilon'']$  имеют вид полуокружностей, центры которых расположены на оси абсцисс.

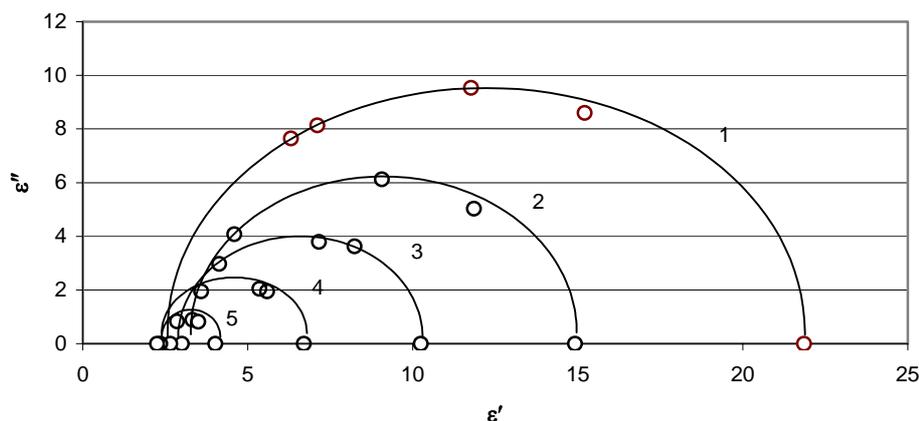
Частотные зависимости  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  чистого метилэтилкетона при температуре 20°C достаточно хорошо описываются уравнениями Дебая [4]. При средних концентрациях его растворов в н-гептане лучшее приближение дает уравнение Дебая-Коула (Рис.1)

$$\epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  - внедисперсионные статическое и высокочастотное значения диэлектрической проницаемости, соответственно,  $\omega$  - круговая частота,  $\tau$  - макроскопическое время релаксации,  $\alpha$  – эмпирический параметр, учитывающий распределение времени релаксации.

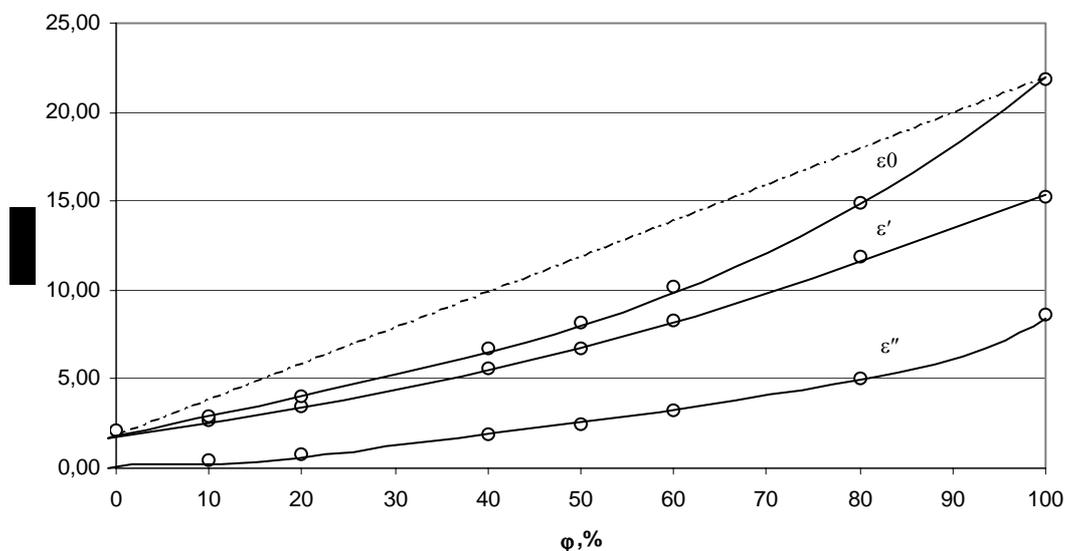
Полученные концентрационные зависимости  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  растворов имеют отрицательные отклонения от аддитивности, которые наблюдаются во всем исследованном диапазоне волн. Согласно работе [5], эти отклонения в отсутствие существенных межмолекулярных связей и следовательно хаотической ориентации молекул вызываются флуктуациями концентраций, которые приводят к уменьшению измеряемых макроскопических величин  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  по сравнению с их средне локальными значениями. При этом максимум отрицательных отклонений от

аддитивности расположен вблизи объемных концентраций раствора  $\phi=50\%$ , где наиболее ярко выражены эти флуктуации (Рис.2).



**Рис.1.**

Диаграммы Дебая-Коула растворов метилэтилкетон-гептан при температуре 20°C и при объемных концентрациях метилэтилкетона 100 (1); 80 (2); 60 (3); 40 (4) и 20 (5)%.



**Рис.2.**

Зависимости низкочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрических потерь  $\epsilon''$  (при длине волны  $\lambda=20\text{мм}$ ) растворов метилэтилкетона в н-гептане от концентрации при температуре 20°C.

Для предварительного суждения о молекулярном строении метилэтилкетона были определены значения дипольных моментов его молекул в жидкой фазе  $\mu_{\text{ж}}$ . Для нахождения  $\mu_{\text{ж}}$  использовались экспериментальные данные низкочастотных измерений статической диэлектрической проницаемости  $\epsilon_0$ , а также найденные по круговым диаграммам значения высокочастотной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\infty$ . Вычисление  $\mu_{\text{ж}}$  для растворов полярного компонента в неполярном растворителе проводилось по уравнению Онзагера-Кирквуда-Фрелиха-Шапаронова, выводимого из статической теории поляризации

$$\mu_{ж}^2 = g\mu_2^2 = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_\infty + 2)^2} \cdot \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\phi d}, \quad (3)$$

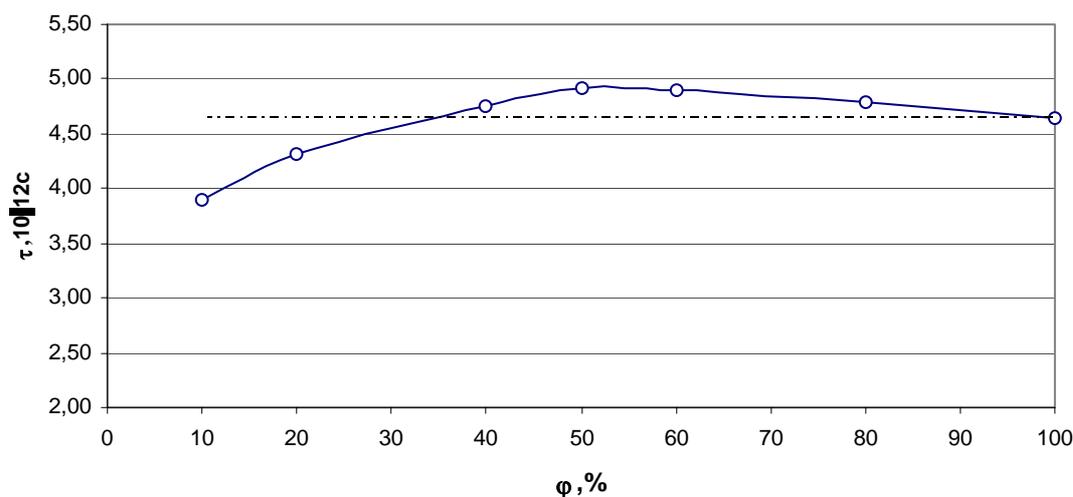
где  $\mu_2$  – дипольный момент молекулы в газовой фазе;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $N_A$  – число Авогадро;  $M$  и  $d$  – молярный вес и плотность полярного вещества, соответственно,  $\phi$  – объемная концентрация полярного компонента в неполярном растворителе (в %) [6].

Входящий в уравнение (3) параметр корреляции  $g$  равен

$$g = 1 + Z\overline{\cos\gamma}, \quad (4)$$

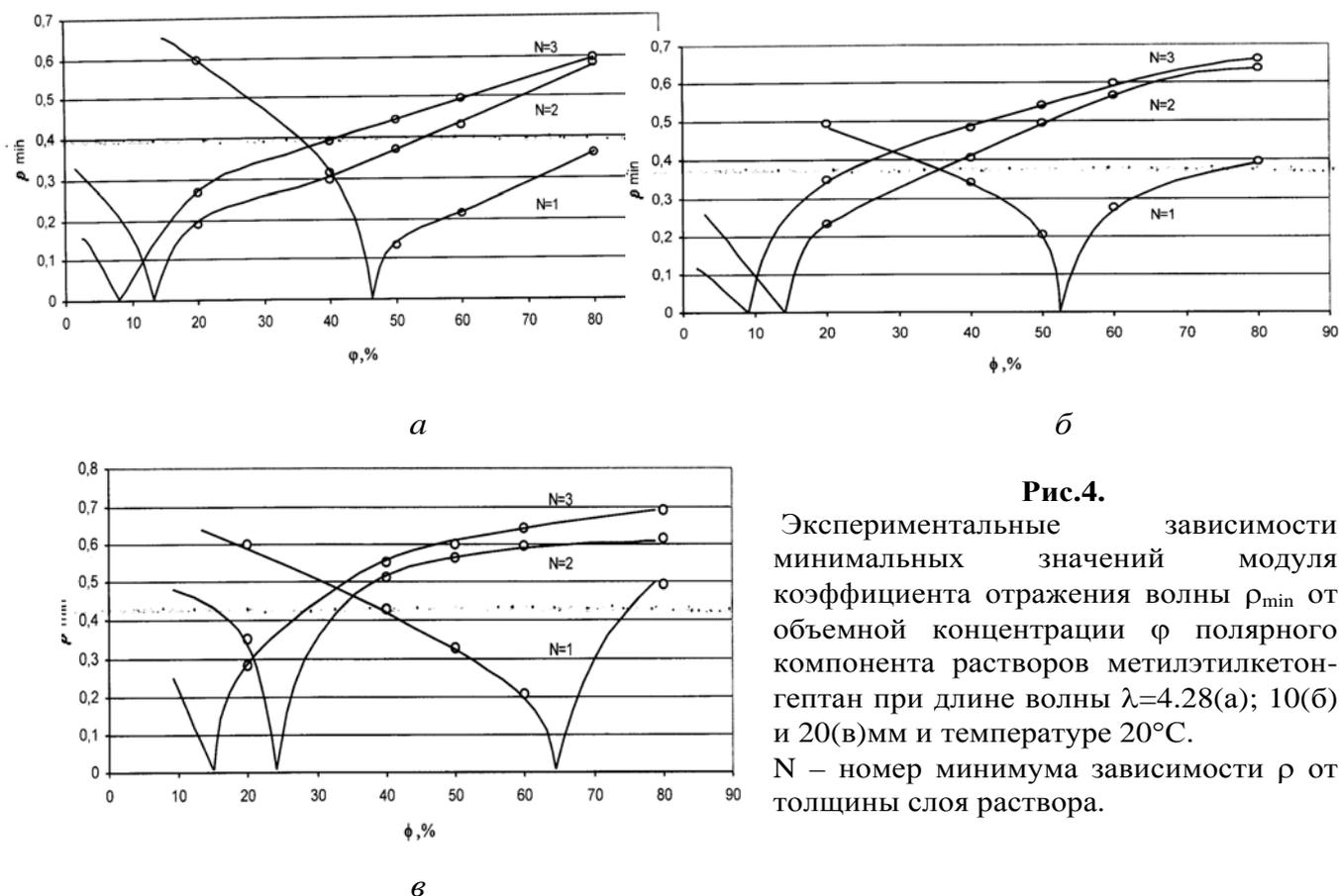
где  $Z$  – число ближайших соседей полярной молекулы;  $\overline{\cos\gamma}$  – среднее значение косинуса угла между направлениями диполей двух соседних полярных молекул.

В результате расчета по уравнению (3) для чистого метилэтилкетона было получено значение  $\mu_{ж}$  равное 2,77D. С ростом концентрации растворителя в растворе значение его  $\mu_{ж}$  имеет тенденцию к незначительному уменьшению. В случае сильно разбавленных растворов вследствие малости величины разности  $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$  и соизмеримости ее величины с ошибками измерения  $\epsilon_0$  использование уравнения (3) приводит к большим погрешностям при определении значения величины  $\mu_{ж}$ . В связи с этим в настоящей работе использовался предложенный ранее метод определения дипольных моментов [7] слабопоглощающих полярных веществ по данным измерений их  $\epsilon''$  при двух частотах. Полученное таким образом значение дипольного момента  $\mu_{ж} = 2,58D$  должно быть близким по величине к значению дипольного момента  $\mu_r$  полярного вещества в газовой фазе. Отношение величин дипольных моментов метилэтилкетона в чистом виде в сильно разбавленных растворах в н-гептане  $g$  получилось равным 1,15. Отличие величины  $g$  от единицы ( $g > 1$ ) свидетельствует о наличии в чистом метилэтилкетоне небольшой корреляции молекул, обусловленной возможным наличием у них межмолекулярных водородных связей. Существование последних приводит, очевидно, к образованию цепочечных ассоциатов дипольных молекул с параллельным расположением в них диполей. Содержание этих ассоциатов в метилэтилкетоне и его концентрированных растворах незначительно и в целом, очевидно, слабо влияет на хаотическую подвижность полярных молекул.



**Рис.3.**

Зависимости времени релаксации  $\tau$  от объемной концентрации  $\phi$  полярного компонента растворов метилэтилкетон-гептан.



**Рис.4.**

Экспериментальные зависимости минимальных значений модуля коэффициента отражения волны  $\rho_{\min}$  от объемной концентрации  $\phi$  полярного компонента растворов метилэтилкетон-гептан при длине волны  $\lambda=4.28$ (а); 10(б) и 20(в)мм и температуре 20°C. N – номер минимума зависимости  $\rho$  от толщины слоя раствора.

На Рис.3 представлена зависимость вычисленных по уравнению (2) значений макроскопического времени релаксации  $\tau$  растворов метилэтилкетона в н-гептане от его состава. Кривая зависимости  $\tau(\phi)$  проходит через максимум при средних концентрациях, который возникает вследствие неучета влияния флуктуаций на значения  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  растворов. Разбавление метилэтилкетона гептаном увеличивает подвижность молекул полярного компонента, уменьшая тем самым величину макроскопического времени релаксации раствора по сравнению со временем релаксации чистого метилэтилкетона. Слабое изменение величины  $\tau$  с уменьшением концентрации полярной жидкости в растворе подтверждает сделанное выше предположение о хаотической ориентации молекул метилэтилкетона и свидетельствует о том, что дисперсия метилэтилкетона и его растворов в н-гептане может быть определена релаксацией простых кинетических единиц, а именно – релаксацией неориентированных межмолекулярными силами отдельных молекул метилэтилкетона.

Для нахождения избирательных значений  $\phi$ , при которых в растворах метилэтилкетона в н-гептане возникает эффект полного поглощения электромагнитных волн, использовались снятые в эксперименте зависимости коэффициента стоячей волны  $\eta$  от толщины слоя  $l$  этих растворов. С этой целью для первых трех минимумов функции  $\eta(l)$  были построены соответствующие им зависимости коэффициента отражения волны  $\rho_{\min}$  от  $\phi$ . На Рис.4 приведены эти зависимости, полученные соответственно при длинах волн  $\lambda=4,28$ ; 10 и 20мм. Найденные по этим кривым избирательные значения  $\phi_{\text{изб}}$ , при которых величина  $\rho$  становится равной 0, даны в Таблице 2. Эти значения  $\phi_{\text{изб}}$  близки к вычисленным

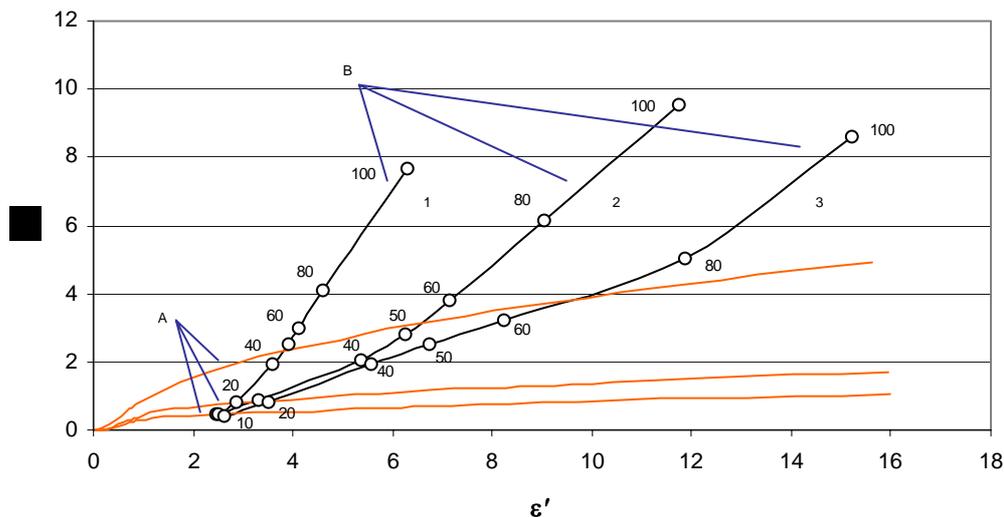
величинам. Последние были получены графоаналитическим методом с использованием найденных экспериментальных значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  растворов. Для этого в плоскости координат  $[\epsilon', \epsilon'']$  были построены зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  при различных длинах волн, а также зависимости  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$ , соответствующие условиям полного безотражательного поглощения волн в веществе для значений первых трех нулевых минимумов функции  $\rho(l)$  (рис.5) [8]. По точкам пересечения этих двух семейств зависимостей  $\epsilon''$  от  $\epsilon'$  определялись численные значения избирательных концентраций  $\varphi_{\text{изб}}$  исследованных растворов.

**Таблица 2.**

Экспериментальные резонансные значения объемных концентраций  $\varphi$  полярного компонента растворов метилэтилкетона в н-гептане при температуре 20°C.

Длина волны $\lambda$ , мм	Критическая длина волны в волноводе, $\lambda_{\text{кр}}$ , мм	Номер нулевого минимума, $\rho$	$\varphi$ , %
4,28	7,0	1	46,4
		2	13,6
		3	8,2
10	14,4	1	52,3
		2	14,8
		3	9,1
20	34,0	1	66,2
		2	24,8
		3	16,3

Таким образом, полученные экспериментальные данные позволили высказать предположение о молекулярной структуре чистого метилэтилкетона и определить значения его избирательных концентраций в растворе с н-гептаном, при которых возникает эффект безотражательного поглощения электромагнитных волн. Наличие последнего делает возможным использование этих растворов в качестве наполнителей тонкослойных поглотителей СВЧ излучения.



**Рис.5.**

Зависимости между значениями диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  и диэлектрическими потерями  $\epsilon''$  растворов метилэтилкетона в н-гептане при температуре 20°C:

А – соответствующие выполнению условия полного или безотражательного поглощения электромагнитной волны в веществе;

В – соответствующие экспериментально полученным данным исследованных растворов при длинах волн  $\lambda=4.28$  (1); 10 (2) и 20 (3) мм; точки на рис. соответствуют концентрациям метилэтилкетона в растворе в объемных процентах %.

1. М.И.Шахпаронов, *Методы исследования движения молекул и строения жидкостей*. М.; Наука, (1977) 400.
2. I.Preissner, *NTZ Arch.*, **4** (1989) 175.
3. Р.М.Касимов, *Метрология*, **7** (1987) 45.
4. Я.Ю.Ахадов, *Диэлектрические параметры чистых жидкостей*. М.; изд. МАИ, (1999) 854.
5. Я.Ю.Ахадов, М.И.Шахпаронов, Р.М.Касимов, Н.Б.Корнилова, *Журнал структурной химии*, **2** (1961)
6. М.И.Шахпаронов, *Диэлектрическая радиоспектроскопия*. М., Изд. МГУ, (1996) 332.
7. Ch.O.Kadjar, R.M.Kasimov, M.I.Veliyev, S.R.Kasimova, *Azerbaijan National Academy of Sciences, Transactions, series of physical-mathematical and technical sciences, physics and astronomy*, **XXIII** №5 (2003) 46.
8. Э.Р.Касимов, С.Т.Азизов, Ч.О.Каджар, Р.М.Касимов, *Известия АН Азербайджана, сер. физ-техн. и мат. наук*, **XVI** №5 (1995) 22.

**N-GEPTAN MƏHLULUNDA METİLETİLKETONUN DİELEKTRİK  
XASSƏLƏRİ VƏ MOLEKULYAR STRUKTURU**

**M.İ.VƏLİYEV, R.M.QASIMOV, Ç.O.QACAR**

İnfrayüksək tezliklər diapazonunda n-geptan məhlulunda metiletilketonun dielektrik xassələrinin tətqiq olunması və bu polyar maye məhlullarında Debay tipli relaksasiya sahəsi müşahidə edilmişdir.

**DIELECTRIC PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE  
OF SOLUTIONS OF METHYLETHYLKETONE IN N-HEPTANES**

**M.I.VELIYEV, R.M.KASIMOV, Ch.O.QAJAR**

Dielectric properties of solutions of methylethylketone in n-heptanes were investigated in microwave region and a region of Debay's type relaxation was observed.

Редактор: М.Алиев