

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РАДИОСПЕКТРОСКОПИЯ
РАСТВОРОВ МЕТИЛГЕКСИЛКЕТОНА В Н-ГЕПТАНЕ

М.И.ВЕЛИЕВ, Ч.О.КАДЖАР, Р.М.КАСИМОВ

*Институт Физики НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, пр. Г.Джавида, 33*

Приведены результаты исследования диэлектрических свойств растворов метилгексилкетон-гептан методом диэлектрической радиоспектроскопии. По полученным экспериментальным данным были рассчитаны значения диэлектрических параметров и высказано предположение о молекулярном строении жидкого метилгексилкетона. На основе ряда проведенных ранее работ найдены избирательные концентрации полярного компонента в исследованных растворах, соответствующие условиям безотражательного поглощения в них электромагнитных волн исследуемого диапазона.

ВВЕДЕНИЕ

Измерение диэлектрических свойств полярной жидкости в растворах с неполярным компонентом позволяет определить ряд макроскопических и микроскопических параметров, которые, в свою очередь, делают возможным определение ее молекулярной структуры. Наиболее интересные результаты дает анализ дисперсионных характеристик полярных жидкостей и их растворов в диапазоне микроволн и исследования по ним процессов релаксации диполей и дипольных образований [1-4].

В настоящей работе были исследованы диэлектрические свойства ранее неизученных растворов метилгексилкетона в н-гептане в широком диапазоне частот. На основе полученных данных было высказано предположение о молекулярной структуре полярной жидкости. Анализ экспериментально снятых зависимостей коэффициента отражения электромагнитной волны ρ от толщины слоя жидкости l позволил также определить избирательные концентрации данных растворов, при которых возникает эффект безотражательного поглощения падающего излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Низкочастотные значения диэлектрической проницаемости ϵ_0 метилгексилкетона и его растворов в н-гептане были измерены при помощи Q-метра Tesla BM560 в интервале частот $5 \div 10$ МГц и температурах $20 \div 60^\circ\text{C}$ [5]. Для этого к внешнему цилиндрическому конденсатору с исследуемой жидкостью, помещенному в термостатическую оболочку, подключался нагреватель. В Таблице 1 представлена зависимость изменения значений ϵ_0 чистого метилгексилкетона от температуры. Погрешность определения величины ϵ_0 составила не более $\pm 0.5\%$ от полученного значения.

Таблица 1.

Низкочастотная ϵ_0 и высокочастотная ϵ_∞ диэлектрические проницаемости, время релаксации τ_1 и дипольный момент μ чистого метилгексилкетона при температуре $20 \div 60^\circ\text{C}$.

t, °C	ϵ_0	$\epsilon_{\infty 1}$	$\epsilon_{\infty 2}$	$\tau_1, 10^{-12}$ с	μ, D	μ_1, D	μ_2, D
20	11.84	3.24	2.35	14.73	2.72	2.19	0.93
30	11.69	3.38	2.49	13.68	2.61	2.10	0.90
40	11.45	3.70	2.81	12.83	2.38	1.93	0.85
50	11.19	3.96	3.02	13.81	2.23	1.80	0.83
60	10.96	3.89	3.00	14.83	2.21	1.79	0.81

Измерения значений высокочастотной диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' производились в диапазоне частот 15-79 ГГц описанным в работе [6] волноводным методом Поли-Малова, в котором в качестве информативных параметров использовались данные измерений коэффициента стоячей волны η от толщины l слоя исследуемой жидкости в экстремальных точках экспериментальной зависимости $\eta(l)$. Вычисление значений параметров ϵ' и ϵ'' проводились указанными в [7] методами. При этом ошибки вычисления не превышали $\pm 0.5\%$ для ϵ' и $\pm 1-2\%$ - ϵ'' . Полученные значения измеренных параметров приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Значения низкочастотной диэлектрической проницаемости ϵ_0 , измеренной при температуре 20°C, диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' растворов метилгексилкетона в н-гептане при длинах волн $\lambda=4.28; 10.0$ и 20.0 мм и температуре 20°C.

φ, %	ϵ_0	$\lambda=4.28$ мм		$\lambda=10.0$ мм		$\lambda=20.0$ мм	
		ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''	ϵ'	ϵ''
100	11.84	3.40	1.66	3.87	2.27	5.91	4.13
90	10.91	3.10	1.40	3.54	1.94	4.59	2.95
80	9.91	2.97	1.17	3.31	1.65	3.97	2.36
60	7.39	2.69	0.90	3.09	1.28	3.25	1.49
50	6.41	2.62	0.75	3.01	1.14	3.12	1.21
40	5.30	2.56	0.62	2.92	0.99	2.99	1.02
20	3.87	2.43	0.44	2.67	0.64	2.75	0.68
10	3.19	2.36	0.38	2.52	0.46	2.63	0.49
5	2.77	2.31	0.34	2.44	0.38	-	-

На Рис.1 представлены диаграммы Дебая-Коула, отражающие характер изменения ϵ' и ϵ'' с частотой. Они свидетельствуют о том, что релаксационный процесс в метилгексилкетоне и его растворах с неполярным н-гептаном не может быть описан в рамках представлений о единственном времени дипольной релаксации. Анализ экспериментальных данных показал, что диэлектрические свойства метилгексилкетона и его растворов лучше всего описываются в терминах двух независимых релаксационных процессов. В этих случаях их реальные частотные зависимости ϵ' и ϵ'' представляются уравнениями вида:

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{C_1}{1 + \omega\tau_1^2} + \frac{C_2}{1 + \omega\tau_2^2},$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_0 - \epsilon_\infty} = \frac{\omega\tau_1 C_1}{1 + \omega\tau_1^2} + \frac{\omega\tau_2 C_2}{1 + \omega\tau_2^2},$$

$$C_1 + C_2 = 1,$$
(1)

где ϵ_0 и ϵ_∞ - внедисперсионные статическое и высокочастотное значения диэлектрической проницаемости соответственно; ω - круговая частота; τ_1 , τ_2 , C_1 и C_2 - соответственно времена релаксации и относительные вклады двух дисперсий. В Таблице 3 приведены рассчитанные с применением описанного в работе [8] графического метода расчтанные значения параметров C_1 , C_2 и высокочастотные значения $\epsilon_{\infty 1}$ первой дисперсионной области.

Таблица 3

Высокочастотные значения диэлектрической проницаемости ϵ_∞ и относительные вклады C двух дисперсий, дипольные моменты $\mu_{ж}$ и значения его составляющих $\mu_{ж1}$ и $\mu_{ж2}$ растворов метилизобутилкетона в н-гептане.

φ , %	$\mu_{ж}$, D	$\mu_{ж1}$, D	$\mu_{ж2}$, D	$\epsilon_{\infty 1}$	ϵ_∞	C_1	C_2
100	2.72	2.19	0.93	3.24	2.35	0.82	0.18
90	2.74	2.21	0.97	3.20	2.34	0,80	0.20
80	2.76	2.28	0.95	3.05	2.32	0.79	0.21
60	2.70	2.32	0.95	2.78	2.26	0.77	0.23
50	2.72	2.38	0.95	2.65	2.23	0.76	0.24
40	2.66	2.37	0.93	2.53	2.21	0.75	0.25
20	2.90	2.68	0.95	2.33	2.17	0.74	0.26
10	3.07	2.91	0.96	2.22	2.14	0.73	0.27
5	3.12	2.96	0.96	2.15	-	-	-

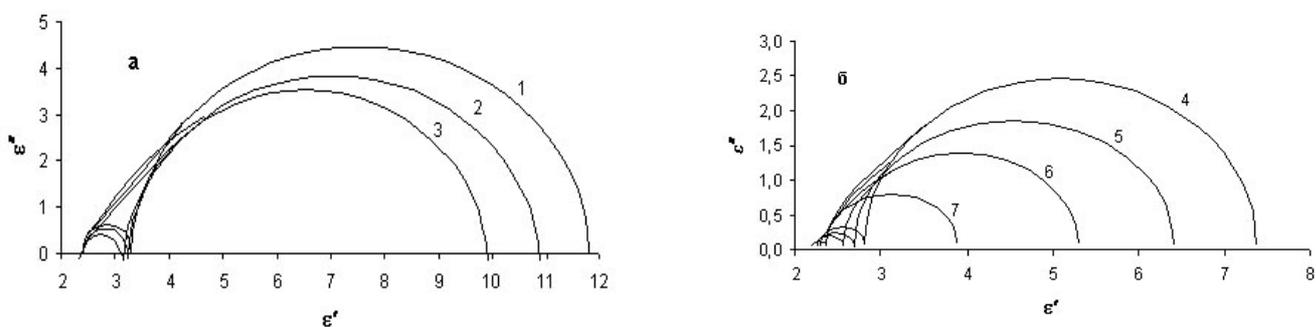


Рис.1.

Диаграммы Дебая-Коула метилгексилкетона и его растворов в н-гептане при 20°C и объемных концентрациях метилгексилкетона: а) 100 (1); 90 (2); 80 (3); б) 60 (4); 50 (5); 40 (6) и 20 (7)%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ МЕТИЛГЕКСИЛКЕТОНА.

С целью определения молекулярной структуры метилгексилкетона по полученным значениям его диэлектрических параметров были рассчитаны величины его дипольного момента. В Таблице 1 приведена зависимость дипольного момента метилгексилкетона от температуры в интервале 20-60°C. Как видно, с повышением температуры значение дипольного момента почти линейно уменьшается, что возможно вследствие уменьшения разности $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$.

Наличие в молекуле метилгексилкетона двух различных по своей геометрии и молекулярной массе алкильных групп приводит к асимметричному расположению его дипольного момента $\mu_{ж}$ по отношению к осям симметрии молекулы. Аппроксимируя молекулу метилгексилкетона эллипсоидом вращения, можно разложить ее дипольный момент на две осевые составляющие $\mu_{ж1}$ и $\mu_{ж2}$. Для нахождения $\mu_{ж}$ и его составляющих использовались экспериментальные данные низкочастотных измерений статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 , а также найденные по круговым диаграммам значения высокочастотных диэлектрических проницаемостей $\epsilon_{\infty 1}$ и ϵ_∞ двух дисперсий. Вычисление $\mu_{ж}$ для растворов полярного компонента в неполярном растворителе проводилось по уравнению Онзагера-Кирквуда, выводимого из статической теории поляризации

$$\mu_{ж}^2 = g\mu_2^2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_0(\varepsilon_\infty + 2)^2} \cdot \frac{9kT}{4\pi N_A} \cdot \frac{M}{\varphi d}, \quad (2)$$

где μ_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, φ – объемная концентрация полярного компонента в неполярном растворителе (в %) [9].

Входящий в уравнение (2) параметр корреляции g , являющийся мерой локального упорядочения в веществе, равен

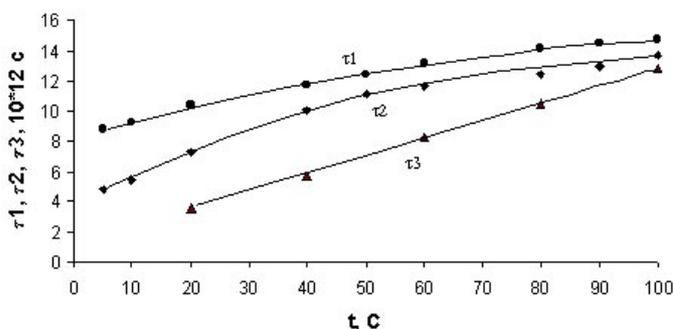
$$g = 1 + Z \cdot \overline{\cos \gamma},$$

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

Результаты вычисления дипольных моментов метилгексилкетона в чистом виде и в его растворах с н-гептаном приведены в Таблице 3. Как видно из таблицы, значения дипольных моментов $\mu_{ж}$ метилгексилкетона в чистом виде и в его растворах с н-гептаном близки к величинам $\mu_{ж} = \sqrt{\mu_{ж1}^2 + \mu_{ж2}^2}$, что свидетельствует об ортогональности расположения составляющих его дипольных моментов $\mu_{ж1}$ и $\mu_{ж2}$.

С увеличением концентрации н-гептана в растворе найденное значение $\mu_{ж}$ метилгексилкетона незначительно изменяется. Полученное значение дипольного момента $\mu_{ж}$ сильноразбавленных растворов метилгексилкетона должно быть, очевидно, близким по величине к значению дипольного момента μ_r полярного вещества в газовой фазе. Из отношения величин дипольных моментов чистого метилгексилкетона и в сильноразбавленных растворах с н-гептаном можно найти значение фактора g , которое получилось равным 0.76. Отличие величины g от единицы ($g < 1$) свидетельствует о наличии в метилгексилкетоне незначительных межмолекулярных водородных связей. Существование последних приводит, очевидно, к образованию цепочечных ассоциатов дипольных молекул с антипараллельным расположением в них диполей. Содержание этих ассоциатов в метилгексилкетоне и его концентрированных растворах слабо влияет на хаотическую подвижность полярных молекул.

На Рис.2 представлены зависимости рассчитанных по уравнениям (1) значений макроскопических времен релаксации τ_1 и τ_2 двух дисперсий растворов метилгексилкетона в н-гептане от концентрации полярной жидкости в этих растворах, снятых при $t=20^\circ\text{C}$, а также концентрационная зависимость времени релаксации τ_3 основной дисперсионной области данных растворов при температуре 40°C .



области данных растворов при температуре 40°C .

Рис.2.

Концентрационные зависимости макроскопических значений времен релаксации для двух областей дисперсии при температуре 20°C и высокочастотной области при 40°C дисперсии исследованных растворов метилгексилкетона в н-гептане.

Как видно из рисунка, разбавление раствора неполярным компонентом увеличивает подвижность молекул полярной жидкости, уменьшая тем самым величину макроскопического времени релаксации раствора по сравнению со

временем релаксации чистого метилгексилкетона. Естественно, что с повышением температуры подвижность полярных молекул увеличивается ($\tau_1 > \tau_3$).

Величина τ_2 , как видно из рисунка, претерпевает более значительное изменение с повышением концентрации н-гептана в растворе в отличие от величины τ_1 , что подтверждает сделанное выше предположение о преимущественно хаотической ориентации молекул метилгексилкетона и свидетельствует о том, что дисперсии метилгексилкетона и его растворов в н-гептане связаны с двумя возможными ориентациями эллипсоидальной по форме молекулы метилгексилкетона под действием внешнего электромагнитного поля.

ЭФФЕКТ БЕЗОТРАЖАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ В ИССЛЕДОВАННЫХ РАСТВОРАХ

В работах [10,11] было осуществлено прямое экспериментальное доказательство возможности возникновения безотражательного поглощения волн в слое поглощающего вещества. Проведенными в диапазоне микроволн исследованиями характеристик отражения электромагнитного излучения для ряда растворов полярных веществ в неполярных растворителях, были экспериментально найдены избирательные составы и толщины отражающих слоев растворов, при которых возникает полное поглощение в них падающего излучения [12,13].

Для определения избирательных значений концентраций исследованных растворов метилгексилкетона в н-гептане, при которых возникает эффект безотражательного поглощения электромагнитного излучения в данных растворах, использовались снятые в эксперименте зависимости коэффициента стоячей волны η от толщины слоя l этих растворов.

Для первых минимумов функции $\eta(l)$ были построены соответствующие им зависимости коэффициента отражения волны ρ_{\min} от концентрации полярного компонента в растворе ϕ . По данным кривым, соответственно, при длинах волн $\lambda=4.28; 10.0$ и 20.0 мм были найдены избирательные значения концентрации $\phi_{\text{изб}}$, при которых величина ρ становится равной 0. Значения $\phi_{\text{изб}}$, приведенные в таблице 4, близки к величинам, вычисленным графоаналитическим методом ϕ_T [14] с использованием найденных экспериментальных значений ϵ' и ϵ'' растворов. Для этого в плоскости координат $[\epsilon', \epsilon'']$ были построены зависимости ϵ'' от ϵ' при различных длинах волн, а также зависимости ϵ'' от ϵ' , соответствующие условиям полного безотражательного поглощения волн в веществе для значений первых трех нулевых минимумов функции $\rho(l)$ [15]. По точкам пересечения этих двух семейств зависимостей ϵ'' от ϵ' определялись численные значения избирательных концентраций $\phi_{\text{изб}}$ исследованных растворов.

Таблица 4.

Диэлектрические проницаемости ϵ'_0 , диэлектрические потери ϵ''_0 , толщины слоя l_0 и концентрации $\phi_{\text{изб}}$ метилгексилкетона в растворах с н-гептаном в точках нулевых минимумов модуля коэффициента отражения ρ_{\min} волны при длинах волн $\lambda=4.28; 10.0$ и 20.0 мм и температуре 20°C .

n	$\lambda=4.28$ мм					$\lambda=10.0$ мм					$\lambda=20.0$ мм				
	ϵ'_0	ϵ''_0	l_0	$\phi_{\text{изб}}$	ϕ_T	ϵ'_0	ϵ''_0	l_0	$\phi_{\text{изб}}$	ϕ_T	ϵ'_0	ϵ''_0	l_0	$\phi_{\text{изб}}$	ϕ_T
1	-	-	-	-	-	3.89	2.31	1.42	-	-	3.97	2.36	2.62	80.0	79.5
2	2.62	0.75	2.01	50.7	50.3	2.77	0.77	4.64	27.7	26.9	2.82	0.77	9.03	25.3	24.7
3	2.45	0.46	3.47	21.9	22.7	2.55	0.46	7.98	10.5	11.3	2.64	0.47	15.64	9.1	8.8
4	2.30	0.32	4.96	1.9	2.9	2.36	0.33	11.51	2.6	2.5	-	-	-	-	2.3

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных данных позволил высказать предположение о молекулярной структуре метилгексилкетона и определить избирательные значения концентрации и толщины данных растворов, при которых в них возникает эффект безотражательного поглощения электромагнитного излучения. Исследование последнего делает возможным применение этих растворов в качестве жидких наполнителей для тонкослойных поглотителей СВЧ излучения.

1. В.И.Гайдук, Ю.П.Калмыков, *Диэлектрическая релаксация и молекулярное движение в полярных жидкостях*. М.: Наука, (1996) 260.
2. С.Р.Smyth, *Dielectric behavior and structure*, New York, (1955).
3. К.Higasi, *Dipole, molecule and chemistry*, Sappore, Japan, (1965).
4. М.И.Шахпаронов, *Методы исследования теплового движения молекул и строение жидкости*. М.: Изд. МГУ, (1963).
5. Я.Ю.Ахадов, *Диэлектрические свойства чистых жидкостей*. М.: Изд. стандартов, (1972) 412.
6. Р.М.Gross, R.C.Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72** (1950) 2075.
7. Р.М.Касимов, *Метрология*, **7** (1987) 45.
8. Я.Ю.Ахадов, *Диэлектрические свойства бинарных растворов*. М.: Наука, (1977) 400.
9. М.И.Шахпаронов, *Диэлектрическая радиоспектроскопия*. М.: Изд. МГУ, (1996) 332.
10. Р.М.Касимов, М.А.Калафи, Э.Р.Касимов, Ч.О.Каджар, Э.Ю.Салаев, *Журнал технической физики*, **5** (1966) 167.
11. Э.Р.Касимов, Ч.О.Каджар, Р.М.Касимов, Ш.Г.Гасанов, Э.М.Мамедов, *Fizika*, **4** (1999) 30.
12. М.Kalafi, Н.Tajalli, R.Kasimov, Ch.Qajar, "The First Gathering on Applied Physics Research and its Country's Industry" *Conference Proceedings*. Iran. Tabris, (1997) 4.
13. Э.Р.Касимов, М.А.Калафи, Ч.О.Каджар, *Fizika*, **2** (1995) 37.
14. М.И.Valiyev, Ch.O.Qajar, R.M.Kasimov, *Fizika*, **2** (2005) 45.
15. Э.Р.Касимов, С.Т.Азизов, Ч.О.Каджар, Р.М.Касимов, *Известия АН Азербайджана, сер. физ-техн. и мат. наук*, **5** (1995) 22.

**METİLHEKSİLKETONUN N-HEPTANDA MƏHLULLARININ DİELEKTRİK
RADIOSPEKTROSKOPİYASI
M.İ.VƏLİYEV, Ç.O.QACAR, R.M.QASIMOV**

Metilheksilketon-heptan məhlullarının dielektrik xassələrinin dielektrik radiospektroskopiya metodu ilə tədqiqinin nəticələri verilmişdir. Alınmış eksperimental nəticələrə əsasən dielektrik parametrlərin qiymətləri hesablanmış və maye metilheksilketonun molekulyar quruluşu barədə fərziyyə irəli sürülmüşdür. Əvəllər aparılmış bir sıra işlərin əsasında tədqiq olunan məhlullardan polyar komponentin onlarda tədqiq olunan diapazundan elektromaqnit dalğaların əksolunmayan udulması şərtlərinə təvafüq edən seçimli konsentrasiyası tapılmışdır.

**DIELECTRIC RADIOSPECTROSCOPY of SOLUTIONS of METHYL HEXYL KETONE in N-HEPTANES
M.I.VALIYEV, Ch.O.QAJAR, R.M.KASIMOV**

The results of research the dielectric properties for solutions of methyl hexyl ketone with n-heptanes by dielectric radiospectroscopy method have been presented. The dielectric parameters have been estimated and the assumption on molecular structure of liquid methyl hexyl ketone has been stated based on obtained experimental data. On the basis of earlier carried our researches the selective values of polar component's concentrations in studied solutions respective the conditions of non-reflective absorption of electromagnetic waves in them have been found.

Редактор:Э.Гусейнов