

# Радиояркие и диэлектрические свойства водных растворов неэлектролитов в миллиметровой области спектра

*А.Ю. Ефимов\*, А.К. Лященко*

*\*e-mail: aleksey301291@mail.ru*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31

Для изучения структуры водных растворов применяется два основных метода (в лаборатории структуры водных растворов ИОНХ РАН)

Радио-  
метрия

В области частот 61.2 ГГц  
(миллиметровая область)



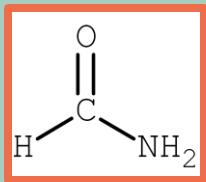
Диэлектрическая  
спектроскопия

В области частот  
7 - 25 ГГц (сантиметровая область)

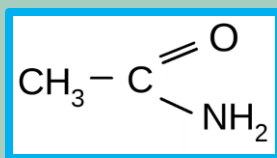
Фиксированная частота радиометра 61.2 ГГц относится к области спектра, в которой проявляются диэлектрические свойства веществ. Поэтому важно установить как соотносятся два метода

Ранее, в работах [1-4] методом радиометрии были изучены радиояркие характеристики водных растворов **электролитов** в широкой области концентраций. В настоящей работе, впервые рассмотрены изменения параметров излучения водных растворов неэлектролитов и их связь с диэлектрическими характеристиками растворов СВЧ- и КВЧ-спектров.

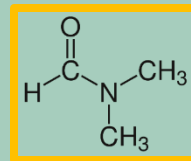
В качестве модельных систем были выбраны растворы амидов карбоновых кислот гомологического ряда:



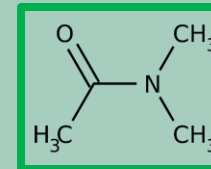
формамид



ацетамид



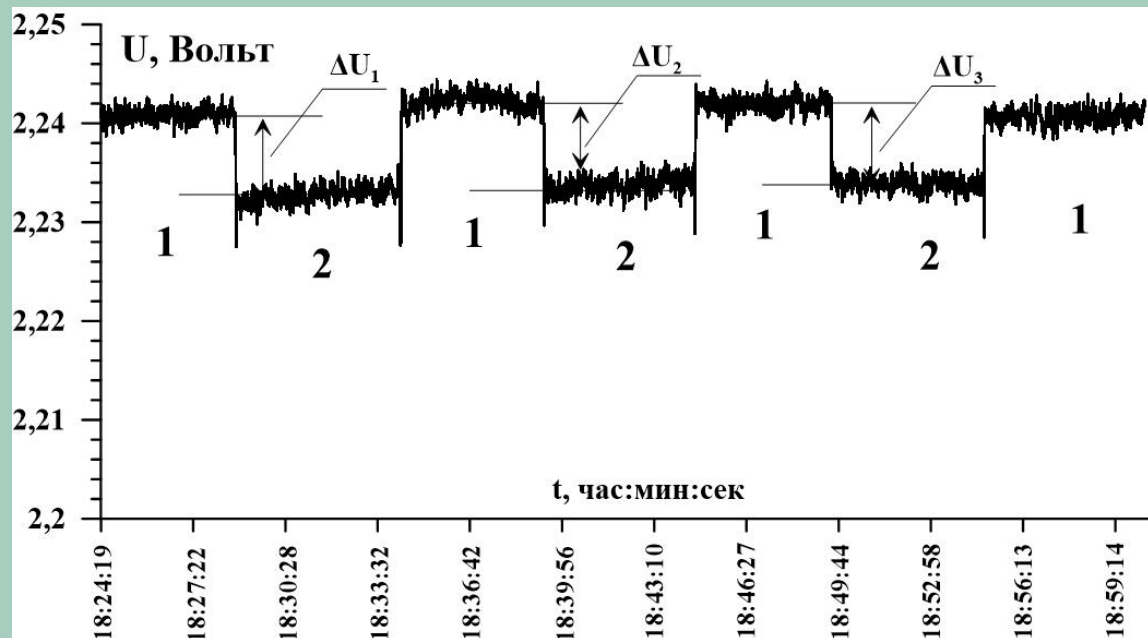
диметилформамид



диметилацетамид

Представлялось важным рассмотреть, каким образом радиояркие контрасты в миллиметровом диапазоне меняются при росте количества  $\text{CH}_3$ - групп в ряду неэлектролитов. Кроме того, водные растворы ацетамида, диметилацетамида и диметилформамида представляют характерный пример воздействия на воду полифункциональных молекул, у которых имеются как полярные, так и неполярные группы. Суммарное влияние полярных и неполярных групп молекул на состояние воды может быть установлено на основе измерений собственного излучения растворов.

## Экспериментальная часть (радиометрия):



Сигналы излучения чистой воды и 5.55 моль/кг раствора ацетамида: 1 – вода, 2 – раствор

Сигнал от радиометра оцифровывается и передаётся на ПК, где с помощью компьютерной программы обеспечивается регистрация сигнала. Запись и визуализация сигнала осуществляется таким образом, что на результирующем графике по оси абсцисс откладывается время проведения измерений (часы, минуты, секунды), а по оси ординат – радиофизический отклик, где  $U(\text{v})$  – напряжение на выходе усилителя низкой частоты в вольтах (обратная шкала).

### Расчет коэффициента излучения (уравнение калибровки):

$$\chi_{\text{раствора}} = \chi_{\text{воды}} - k \cdot (U(\text{раствора}) - U(\text{воды}))$$

где при 298 К  $\chi_{\text{воды}} = 0,506$   
 $k = 10$  (калибровка по КСИ)

Интенсивность собственного излучения тела (исследуемого раствора) удобно выражать через радиояркую температуру  $T_{\text{я}}$ , которая равна температуре абсолютно черного тела с такой же интенсивностью излучения, как и рассматриваемый образец

$$T_{\text{я}} = T \cdot \chi = T(1 - R), \text{ где } T_{\text{я}} - \text{ радиояркая температура, } T - \text{ термодинамическая температура, } \chi - \text{ коэффициент излучения, } R - \text{ коэффициент отражения}$$

## Расчетная часть (расчет коэффициента отражения $R$ из диэлектрических данных):

Коэффициент отражения по мощности  $R(\nu)$  зависит от частоты  $\nu$ . Он связан с комплексной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon^*(\nu)$ :  $R(\nu) = \frac{|\sqrt{\epsilon^*(\nu)} - 1|^2}{|\sqrt{\epsilon^*(\nu)} + 1|^2}$  (формула Френеля)

$\epsilon^*(\nu)$  определяется через диэлектрическую проницаемость  $\epsilon'(\nu)$  и диэлектрические потери  $\epsilon''(\nu)$ :  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ ,  $i = \sqrt{-1}$

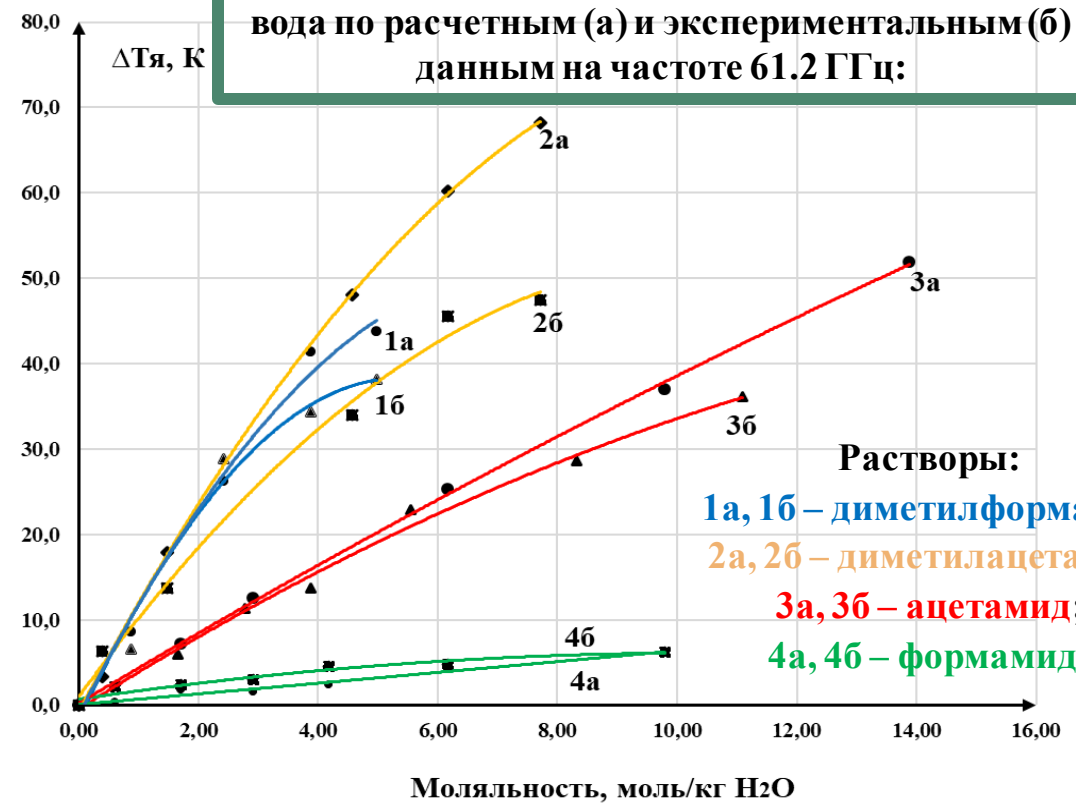
$\epsilon''(\nu)$  в случае растворов неэлектролитов полностью определяется дипольной релаксацией молекул ( $\epsilon''(\nu)_{dip}$ ), тогда как в растворах электролитов излучение поглощается также за счет колебаний ионов в переменном электромагнитном поле ( $\epsilon''(\nu)_{ion}$ ):  $\epsilon''(\nu)_{ion} = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}$

Ионная составляющая  $\epsilon''(\nu)$  рассчитывается по формуле  $\epsilon''(\nu) = \epsilon''(\nu)_{dip} + \epsilon''(\nu)_{ion}$

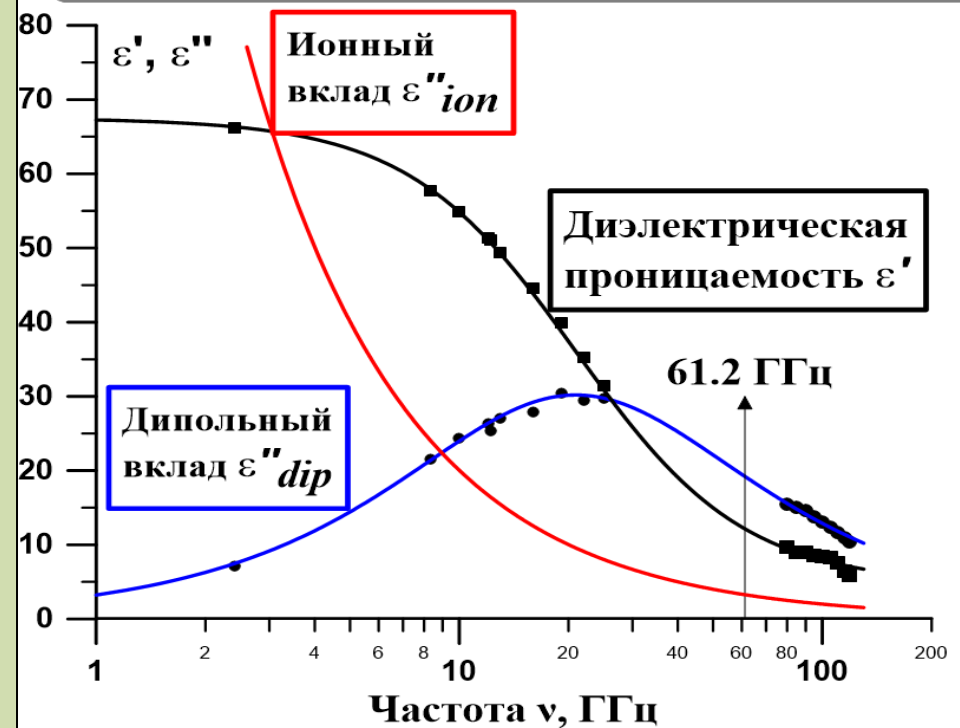
где  $\epsilon_0$  – диэлектрическая постоянная,  $\sigma$  – электропроводность.  
 В том случае, когда  $\epsilon'$  и  $\epsilon''(\nu)_{dip}$  для данной  $\nu$  неизвестны, их можно получить аппроксимацией данных для других частот. Для этого используются математические модели диэлектрического спектра:  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{k=1}^K \frac{(\Delta\epsilon)_k}{(1 + (i2\pi\nu\tau_k)^{1-\alpha_k})^{\beta_k}}$

Кроме того, значения параметров подобных моделей для многих систем могут быть получены из литературных источников.

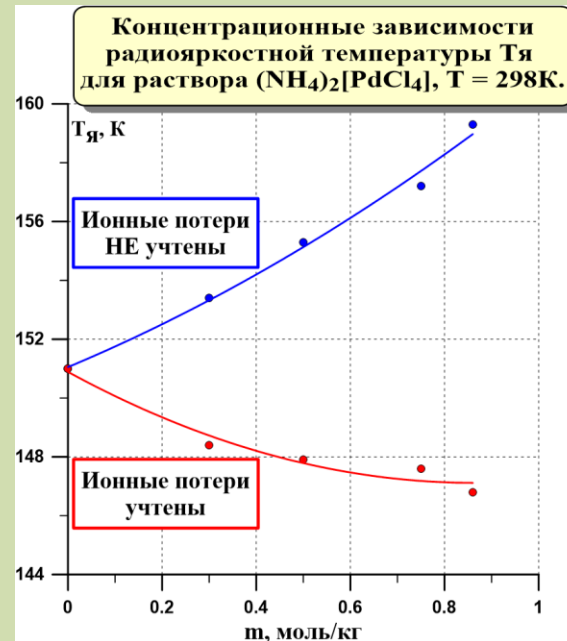
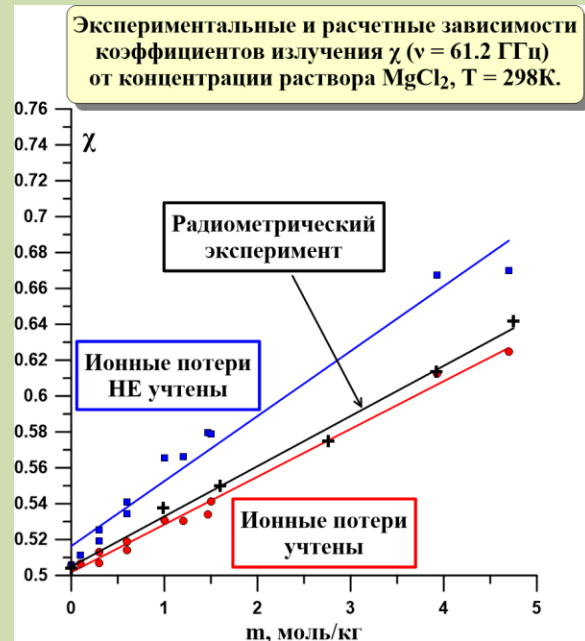
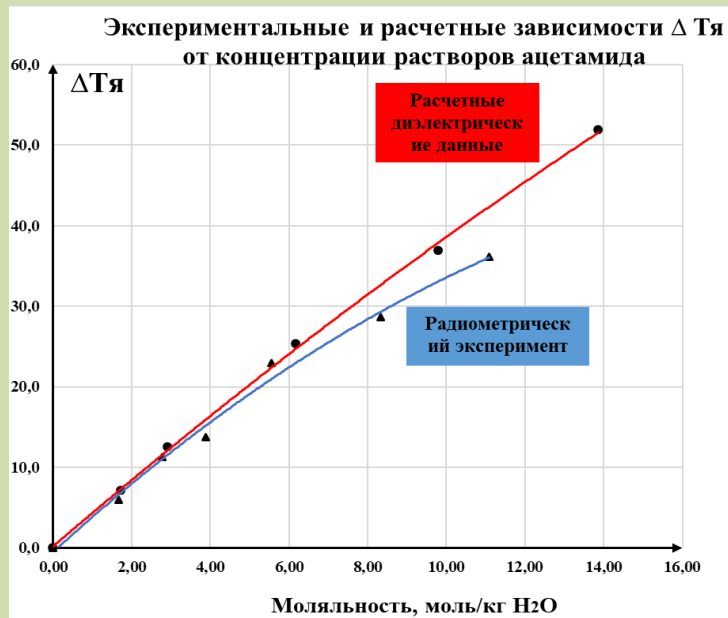
Разность радиоярких температур раствор – вода по расчетным (а) и экспериментальным (б) данным на частоте 61.2 ГГц:



Частотные зависимости разных вкладов в комплексную диэлектрическую проницаемость  $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$ . Раствор 1.05m KCl, T = 298K.



# Сравнение систем «вода/неэлектролит» с «вода/электролит» и влияние ионного вклада на расчет радиоярких характеристик растворов:



Для всех изученных систем вода/неэлектролит характерны однознаковые изменения радиоярких параметров при переходе от воды к раствору. Это отличает их от растворов электролитов, где разнознаковые изменения могут быть связаны с наличием ионных потерь. В случае растворов электролитов мм области необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь.

## Выводы:

1. На примере растворов неэлектролитов показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиоярких параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Для растворов диметилацетамида с ростом концентрации неэлектролита наблюдается расхождение рассчитанных и измеренных параметров радиояркости. Это может быть связано с разными вариантами расчетов и выбором диэлектрической модели спектра. Таким образом, открываются возможности для более точного подбора релаксационной модели для описания спектров в сантиметровой (см) области.
2. В мм области необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь. Для изученных систем вода/неэлектролит характерны однознаковые изменения радиоярких параметров при переходе от воды к раствору. Это отличает их от растворов электролитов, где разнознаковые изменения могут быть связаны с наличием ионных потерь.
3. В ряду неэлектролитов наблюдаются отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации, причем с ростом количества неполярных групп в растворенной молекуле, эффекты излучения и радиояркости растут.
4. Радиометрия может успешно рекомендовать себя как метод дистанционного экспресс-анализа изменений концентраций и свойств растворов с различными структурными эффектами гидрофильной и гидрофобной гидратации.

## Литература:

1. Засецкий А.Ю., Лященко А.К. Квазиоптический метод измерения комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов в миллиметровом диапазоне длин волн и релаксационные характеристики растворов. Деп. ВИНТИ 06.07.99. М., 1999. № 2181-В99. 62 с.
2. Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М. // Журн. неорган. химии, 2020 г., Т.65, №2, стр. 237-242. DOI: 10.31857/S0044457X20020099. [Lyashchenko A.K., Efimov A.Yu., Dnyashev V.S., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorganic Chem. 2020. V. 65. № 2. P. 241. DOI: 10.1134/S0036023620020096].
3. Лященко А. К., Каратаева И. М. // Журн. неорган. химии. 2017. Т.62. № 1. С. 127. DOI: 10.7868/S0044457X1701010X. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M. // Russ. J. Inorganic Chem. 2017. V.62. № 1. P. 128. DOI: 10.1134/S0036023617010107].
4. Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В. // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. DOI: 10.7868/S0869565215170168. [Lyashchenko A.K., Karataeva I.M., Kozmin A.S., Betskii O.V. // Dokl. Phys. Chem. 2015. V.462. Part 2. P. 127. DOI: 10.1134/S0012501615060032].