

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ НИТРОМЕТАНА, N-МЕТИЛФОРМАМИДА И NN-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДА В ДИОКСАНЕ

Э.Р. КАСИМОВ, С.Т. АЗИЗОВ, Ч.О. КАДЖАР, Р.М. КАСИМОВ

Институт Фотозлектроники АН Азербайджана

Баку, 370141, ул. Ф. Агаева, квартал 555

Исследованы диэлектрические свойства растворов нитрометана, NN-диметилацетамида, N-метилформамида в диоксане в диапазоне СВЧ и установлено существование в этих полярных жидкостях и растворах двух дисперсионных областей релаксации дебаевского типа, из которых низкочастотная определена процессами распада молекулярных комплексов дипольных молекул. В этих растворах наблюдался эффект безотражательного поглощения электромагнитного излучения.

В работе [1] исследовались свойства формамида и диметилформамида в диоксане в диапазоне СВЧ. Было установлено, что в диапазоне сантиметровых и миллиметровых радиоволн диэлектрические свойства амидов и их растворов в неполярном диоксане достаточно хорошо описываются в терминах двух релаксационных процессов, которые определяются процессами распада водородно-связанных комплексов молекул амидов и релаксацией свободных дипольных молекул. Кроме того, исследованиями характеристик отражения микроволн от регулируемой толщины слоя разведенных растворов амидов было обнаружено существование в них при определенных концентрациях полярного компонента эффекта безотражательного поглощения в них падающего электромагнитного излучения. Все эти явления делали интересным дальнейшие исследования в диапазоне микроволн диэлектрических свойств и характеристики отражения растворов в диоксане других полезных веществ, молекулы которых имеют конфигурацию близкую к конфигурации молекул формамида и диметилформамида.

В настоящей работе приведены результаты исследования диэлектрических свойств и характеристик отражения

ранее неизученных бинарных растворов N-метилформамида и NN-диметилацетамида, а также нитрометана. Исследования проводились при температуре 20°C и длинах волн $\lambda=1,5$ см и $\lambda=8,15$ мм с использованием панорамных измерителей стоячей волны по напряжению P2-66, PP-67 и индикаторного устройства Я2Р-67, с которыми были связаны короткозамкнутые на конце измерительные волноводные ячейки. Последние термостатировались и имели приспособления для регулировки толщины отражающего слоя раствора. В качестве компонентов исследуемых растворов использовались нитрометан, N-метилформаимид, NN-диметилацетамид и диоксан марки ХЧА. Для определения диэлектрической проницаемости ϵ' и диэлектрических потерь ϵ'' индивидуальных полярных жидкостей и их растворов в диоксане использовался метод, основанный на измерении коэффициентов стоячей волны η и толщины l отражающего слоя вещества, при которых амплитуды отраженной волны достигают своих минимальных значений [2]. Результаты этих измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Диэлектрические проницаемости ϵ' и диэлектрические потери ϵ'' растворов нитрометана, N - метилформамида и NN-диметилформамида в диоксане при температуре 20° С и длинах волн $\lambda=1,5$ см и $\lambda=8,15$ мм.
Объемные концентрации ϕ полярного компонента в %.

φ % объем	Нитрометан-диоксан				NN-диметилацетамид- диоксан				N - метил- формаимид-диоксан	
	λ=1,5 см		λ=8,15 мм		λ=1,5 см		λ=8,15 мм		λ=1,5 см	
	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''	ε'	ε''
100	30,2	15,1	19,2	18,1	14,1	14,9	5,80	8,01	29,7	52,9
80	26,9	13,6	16,3	16,1	12,2	11,5	5,21	5,61	16,7	29,5
60	22,7	11,3	12,8	12,8	9,92	8,24	4,53	3,85	10,2	14,0
50	19,8	9,7	11,2	11,2	8,70	6,55	4,24	3,19	8,33	9,86
40	16,3	7,5	9,41	8,59	7,45	5,10	3,92	2,49	6,90	6,84
30	12,5	5,35	7,70	6,27	6,29	3,65	3,54	1,82	5,81	4,63
20	8,92	3,45	6,04	4,25	4,98	2,40	3,20	1,19	4,68	2,37
10	5,50	1,70	4,25	1,92	3,44	1,10	2,80	0,75	3,26	0,87
0	2,28	-	2,28	-	2,28	-	2,28	-	2,28	-

Для предварительного суждения о молекулярной природе азотосодержащих полярных жидкостей и их растворов в неполярном растворителе проведена оценка межмолекулярных короткодействующих сил в чистых жидкостях с использованием параметра корреляции

$g = \mu_{\text{ж}}^2 / \mu_{\text{Г}}^2$, где $\mu_{\text{ж}}$ и $\mu_{\text{Г}}$ - значения дипольных моментов молекул, определенных соответственно в жидкой и газовой фазах. В качестве $\mu_{\text{Г}}$ использовались значения дипольных моментов исследуемых веществ, полученные

по данным работы [3] в газовой фазе. Для нахождения $\mu_{ж}$ использовались литературные данные низкочастотных измерений равновесной диэлектрической проницаемости ϵ_0 [4]. Вычисление $\mu_{ж}$ проводилось по уравнению Онзогера-Кирквуда-Фрелиха, выводимого из статической теории поляризации [5]

$$\mu_{ж}^2 = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(2\epsilon_0 + \epsilon_\infty)}{\epsilon_0(\epsilon_0 + 2)^2} \cdot \frac{9KT}{4\pi \dots N_A}, \quad (1)$$

где T - абсолютная температура; N_A - постоянная Авогадро; K - постоянная Больцмана.

Входящую в (1) величину высокочастотного предела диэлектрической проницаемости ϵ_∞ определяли из уравнения Кладзиуса-Моссоти

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 1} = 1,05 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}, \quad (2)$$

где n - оптический показатель преломления вещества; коэффициент 1,05 учитывает вклад атомной поляризации в ϵ_∞ [5].

Результаты проведенных расчетов $\mu_{ж}$ и g исследованных полярных жидкостей представлены в таблице 2. У всех из них только у нитрометана величина g близка к единице и, как показывают расчеты, проведенные при других температурах, она практически не зависит от температуры. Такое поведение g указывает на то, что нитрометан характеризуется хаотическим распределением дипольных молекул. У NN-диметилацетамида и особенно у N-метилформамида величина g оказывается выше единицы. Это свидетельствует, как и в случае формамида и диметилформамида [1], о большой корреляции молекул этих веществ, обусловленной наличием у этих молекул водородных связей. Существование последних приводит к образованию цепочечных ассоциатов дипольных молекул с параллельным расположением в них диполей. Действие водородных связей, возникающих между атомами водорода и азота соседних молекул, по-видимому частично блокируются у NN-диметилацетамида, благодаря наличию в амингруппе двух метильных радикалов. Этим можно объяснить снижение параметра корреляции g у NN-диметилацетамида по сравнению с N-метилформамидом.

Таблица 2.

Эффективные дипольные моменты $\mu_{ж}$ и корреляционные параметры g исследованных полярных жидкостей при температуре 20°C.

NN	Вещества	ϵ_0	ϵ_∞	$\mu_{ж}, D$	$\mu_{Г}, D$	g
1	N-метилформаимд	190,5	2,20	7,00	3,0	5,44
2	NN-диметилацетаимд	38,93	2,10	4,34	3,79	1,31
3	Нитрометан	38,57	1,97	3,39	3,50	0,94

Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' чистого нитрометана при температуре 20°C хорошо аппроксимируются уравнениями Дебая при допущении незначительного распределения времени релаксации вблизи наиболее вероятного

$$\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}}, \quad (3)$$

где α - параметр распределения времен релаксации [4].

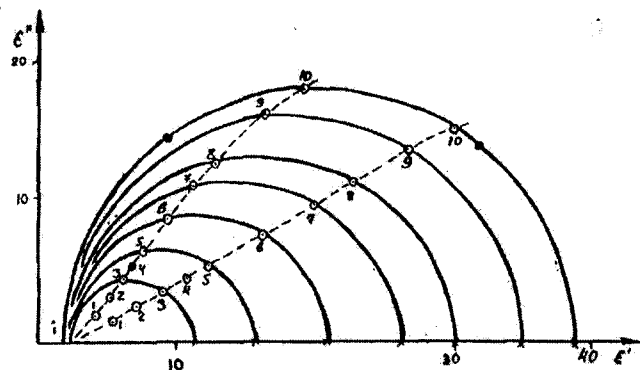


Рис. 1. Диаграммы Дебая-Коула растворов нитрометан-диоксан при температуре 20°C и при объемных концентрациях нитрометана 10(1); 20(2); 30(3); 40(4); 50(5); 60(6); 70(7); 80(8); 90(9); и 100(10) % по данным работы [4].

Экспериментальные значения ϵ' и ϵ'' нитрометана, найденные при различных длинах волн и нанесенные на плоскости координат [ϵ' , ϵ''] лежат на окружности, центр которой расположен несколько ниже оси абсцисс (см. рис.1). Характерным для нитрометана является то, что высокочастотный предел ϵ_∞ его дисперсионной области, определяемый экстраполяцией данных микроволновых измерений, достаточно хорошо численно согласуется с величиной ϵ_∞ , рассчитанной по уравнению (2). При разбавлении нитрометана неполярным диоксаном характер поведения функций ϵ'' от ϵ' сохраняется таким же, как в случае чистого нитрометана, но с небольшим увеличением параметра α при средних концентрациях полярного компонента (см. рис.1).

Результаты расчета по уравнению (3) времен релаксации τ и параметра распределения времен релаксации α , приведенные в таблице 3, указывают на слабое изменение величины τ с уменьшением концентрации нитрометана в растворе. Это подтверждает сделанное выше предположение о хаотической ориентации молекул нитрометана и свидетельствует о том, что дисперсия нитрометана и его растворов в диоксане может быть определена релаксацией простых кинетических единиц, а именно — релаксацией неориентированных межмолекулярными силами отдельных молекул нитрометана.

Таблица 3.

Времена релаксации τ , относительные вклады низкочастотной дисперсии C_1 и параметры α распределения времен релаксации растворов нитрометана, N-метилформамида, NN- диметилацетамида в диоксане. Объемная концентрация полярного компонента в %.

φ % объем	Нитрометан-диоксан		N - метил-формамид-диоксан			NN-диметилацетамид- диоксан			
	$\tau \cdot 10^{12}$	α	$\tau_1 \cdot 10^{12}$	C	ϵ_{∞_1}	$\tau_1 \cdot 10^{12}$	$\tau_2 \cdot 10^{12}$	C_1	ϵ_{∞_1}
100	4,40	0,01	24,2	0,96	12,3	13,1	9,98	0,86	5,50
80	4,63	0,03	24,2	0,96	7,0	12,2	7,83	0,84	5,06
60	4,80	0,04	23,2	0,94	5,3	11,5	6,26	0,81	4,50
40	4,69	0,03	20,7	0,90	4,3	10,4	5,91	0,74	3,80
20	4,48	0,02	17,9	0,86	3,4	9,80	4,50	0,64	3,10

У N-метилформамида и NN-диметилацетамида характер дисперсионных и абсорбционных зависимостей в области микроволн существенно отличается от аналогичных зависимостей для нитрометана. Изменение ϵ' и ϵ'' с частотой указывает прежде всего на то, что релаксационные процессы в них не могут быть описаны в рамках представлений о единственном времени дипольной релаксации, а также симметричного или асимметричного распределения времен релаксации (см. рис.2,3). Анализ

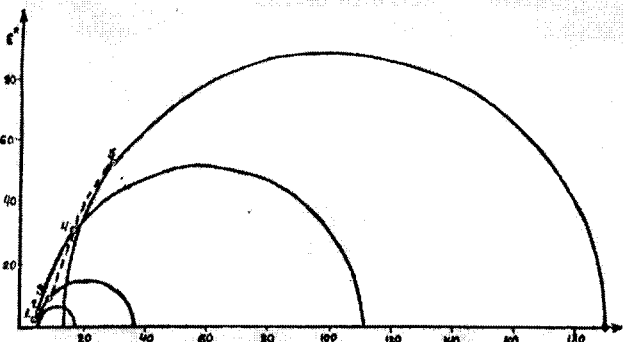


Рис.2. Диаграммы Дебая-Коула растворов N-метилформамида -диоксан при температуре 20°C и при объемных концентрациях N-метилформамида 20(1); 30(2); 50(3); 80(4); 100(5) % • по данным работы [4].

экспериментальных данных показал, что диэлектрические свойства N-метилформамида и NN-диметилацетамида лучше всего описываются в терминах двух независимых релаксационных процессов. В этих случаях реальные частотные зависимости ϵ' и ϵ'' вещества представляются уравнениями вида

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_{\infty}}{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}} = \frac{C_1}{1 + \omega\tau_1^2} + \frac{C_2}{1 + \omega\tau_2^2}, \quad (4)$$

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

где τ_1, τ_2, C_1 и C_2 – соответственно, времена релаксации и относительные вклады двух дисперсий [4]. В общем случае расчет τ_1, τ_2, C_1, C_2 по уравнениям (4) требует применения специальных методов расчета. В таблице 3 приведены результаты вычислений параметров двух дисперсионных областей с применением описанной в [4] методики расчета.

В соответствии с данными низкочастотных измерений ϵ_0 , можно считать, что низкочастотная дисперсионная область амидов определена процессами распада водородносвязанных цепочек. При этом величина, обратная времени релаксации этой дисперсии характеризует вероятность разрыва водородных связей. Релаксация же мономерных молекул и молекул на концах цепочек определяет существование на микроволнах второй высокочастотной дисперсионной области.

Уменьшение значения τ основной дисперсионной области NN-диметилацетамида по сравнению с N-метилформамидом определяется блокирующими действиями метильных групп, снижающих возможность формирования молекулярных ассоциатов, образуемых за счет водородных связей. Характерно, что несмотря на различия в поведении основных дисперсионных областей у амидов, времена релаксаций и относительные вклады их вторых дисперсий близки между собой.

Диэлектрическое поведение растворов N-метилформамида и NN- диметилацетамида в диоксане в изученном интервале концентраций близко к поведению чистых полярных компонент (рис.2) так же, как и в случае чистых полярных амидов полученные результаты не укладываются в рамки представлений о существовании в растворах симметричного или асимметричного распределения времен релаксаций. Лучшее приближение дает механизм двух релаксационных процессов, который, по-видимому, сохраняет свою значимость и при разбавлении амидов неполярным растворителем.

В растворах N-метилформамида время релаксации τ_1 , определяющее в формамиде и его растворах низкочастотную дисперсионную область уменьшается по величине с увеличением содержания диоксана (см. табл.3). Этот результат указывает на то, что при растворении N-метилформамида происходит разрушение образуемых с помощью водородных связей цепочечных комплексов молекул формамида; это приводит к уменьшению продолжительности жизни ассоциатов, а также среднего размера таких ассоциатов молекул формамида. С ростом концентрации диоксана происходит возрастание в растворе числа свободных мономерных молекул N-метилформамида и молекул на концах цепочек. Экспериментально это подтверждается тем, что с разбавлением N-метилформамида диоксаном уменьшается относительный вклад C_1 низкочастотной дисперсионной области. Сходный результат отмечается и в растворах NN-диметилацетамид-диоксан: уменьшение величины времени релаксации τ_1 растворов

с ростом в них неполярного диоксана сопровождается возрастанием доли вторых дисперсионных областей; при этом величина τ_2 сохраняется практически независимой от концентрации диоксана (см. табл. 3, рис. 3).

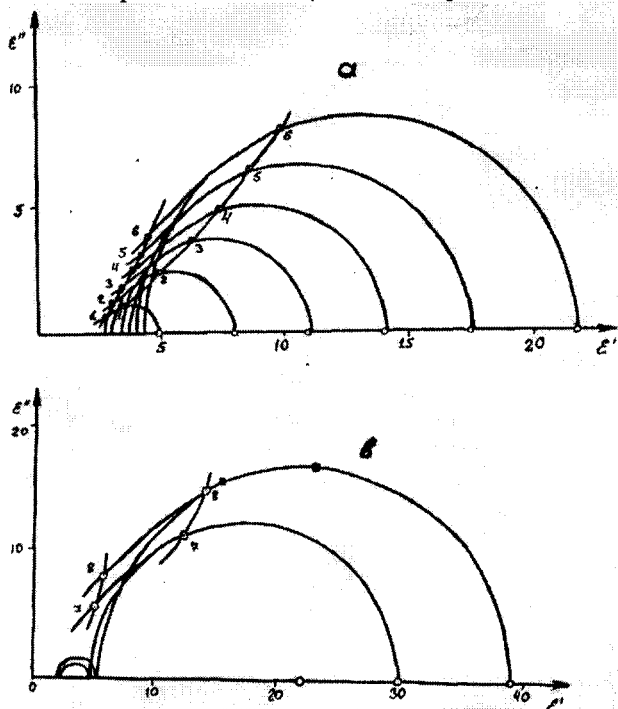


Рис. 3. Диаграммы Дебая-Коула растворов NN-диметилацетамид - диоксан при температуре 20°C и при объемных концентрациях NN-диметилацетамид 10(1); 20(2); 30(3); 40(4); 50(5); 60(6), а 80(7) и 100(8) в % • по данным работы [4].

Полученные экспериментальные значения ϵ' и ϵ'' растворов различных концентраций были использованы для нахождения графоаналитическим способом резонансных концентраций полярных компонентов растворов, при которых следовало бы ожидать появления прогнозируемого эффекта безотражательного поглощения электромагнитного излучения заданной длины волны и при известных размерах волноводной направляющей системы [1]. Используя эти данные были проведены эксперименты по прямому нахождению резонансных концентраций полярного компонента в исследуемых растворах. С этой целью снимались концентрационные зависимости коэффициента отражения волны ρ последовательно для каждого очередного номера N минимума функции $\rho(1)$. Результаты этих экспериментов отражены на рис.4,5. Полученные по этим зависимостям резонансные концентрации полярных компонентов растворов близки к их расчетным значениям и даны в таблице 4. Они дополнительно подтверждают высказанные в работе предположения об общем характере возникновения эффекта безотражательного поглощения электромагнитного излучения в полярных растворах: этот эффект может обнаруживаться практически в любом растворе полярного вещества в неполярном растворителе при любой температуре T и частоте излучения f , но при условии существования при этих T и f дисперсии волн в изучаемом растворе.

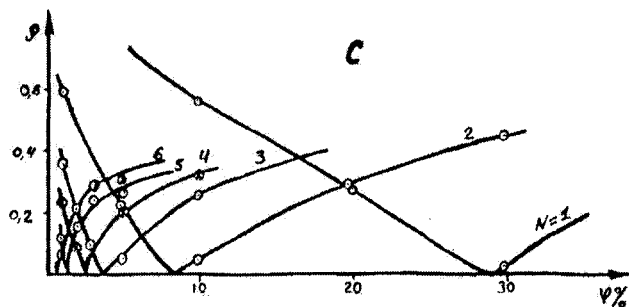
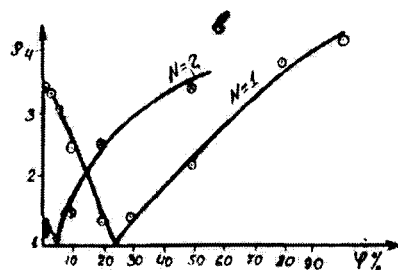
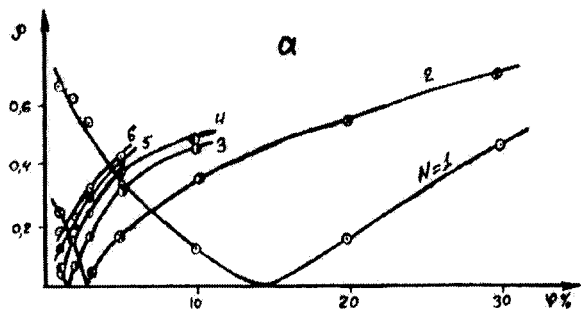


Рис. 4. Экспериментальные зависимости модуля коэффициента отражения волны ρ от объемной концентрации ϕ полярного компонента растворов нитрометан-диоксан (а); N-метилформамид -диоксан (в); NN-диметилацетамид - диоксан (с) при длине волны $\lambda = 1,5$ см и температуре 20°C.

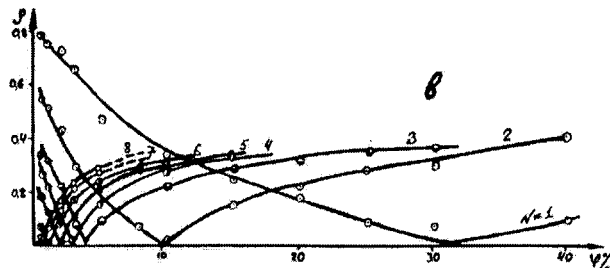
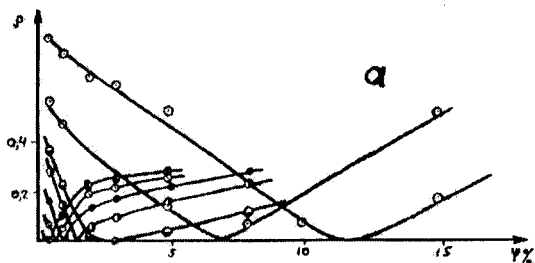


Рис. 5. Экспериментальные зависимости модуля коэффициента отражения волны ρ от объемной концентрации ϕ полярного компонента растворов нитрометан-диоксан (а); NN-диметилацетамид - диоксан (в) при длине волны $\lambda = 8,15$ мм и температуре 20°C.

Таблица 4.

Экспериментальные резонансные значения объемных концентрации φ полярных компонентов растворов нитрометана (1), N-метилформамид (2) и NN-диметилацетамид (3) в диоксане при температуре 20°C.

Длина волны λ , см	Критическая длина волны в волноводе, см	Номер нулевого минимума, ρ	1 φ , %	2 φ , %	3 φ , %
1,5	2,3	1	14,6	23,0	23,4
		2	2,7	4,7	8,5
		3	1,4	0,4	3,8
		4	-	-	2,5
		5	-	-	1,3
		6	-	-	0,9
0,815	1,44	1	11,8		31
		2	7,0		9,7
		3	2,5		3,2
		4	1,5		2,8
		5	1,0		2,0
		6	0,75		1,1
		7	0,50		0,8
		8			0,5

- [1] Э.Р. Касимов, С.Т. Азизов, Ч.О. Каджар, Р.М. Касимов. Физика, 1998, т. 4, № 1, с. 30-33. [4] Я.Ю. Ахадов. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М., Наука, 1977, с. 400.
- [2] Р.М. Касимов. Метрология, № 7, 1987, с. 45-51. [5] М.И. Шахпаронов. Методы исследования движения молекул строения жидкостей, М., МГУ, 1963.
- [3] О.А. Осипов, В.И. Минкин. Справочник по дипольным моментам, М., Высшая школа, 1965.

E.R. Qasimov, S.T. Əzizov, Ç.O. Qacar, R.M. Qasimov

NİTROMETANIN N-METİLFORMAMİDİN VƏ NN-DİMETİLASETAMİDİN DİOKSAN MƏHLULUNDA DİELEKTRİK XASSƏLƏRİ VƏ MOLEKULAR GURULUŞU

İnfrayüksək tezliklər diapazonunda N-metilformamidin, NN-dimetilasetamidin və nitrometanın dioksan məhlulunda dispersiya spektri tədqiq olunmuş və bu polyar maye məhlullarda Debay tipli relaksasiyanın iki dispersiya sahəsinin olması müşahidə edilmişdir, onlardan ancaq tezliklisi hidrogen əlaqəsinin təsiri ilə əmələ gələn polyar molekulların paylanması prosesləri ilə təyin olunur. Bu məhlullarda elektromaqnit dalğalarının əksətdirilmədən udulmaq şərtləri tapılmışdır.

E.R. Kasimov, S.T. Azizov, Ch.O. Qadjar, R.M. Kasimov

DIELECTRIC PROPERTIES AND MODULAR STRUCTURE OF NITROMETANE, N-METILFORMAMIDE AND NN-DIMETILACETAMIDE SOLUTION IN DİOKSAN

Dielectric properties of nitrometane, N- metilformamide, NN-dimetilacetamide solution in dioksan were studied in microwave region, and two dispersion region of Debay's type relaxation were observed. Low frequency dispersion region was explained by process of dissociation of dipole molecular complexes.

In these solutions the effect of reflectionless absorption of microwave radiation was observed.