ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2021, том 95, № 4, с. 558–561

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 544.35,537.86

# ИЗЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В МИЛЛИМЕТРОВОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА И ИХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**© 2021 г. А. К. Лященко[a,*], А. Ю. Ефимов[a], В. С. Дуняшев[a]**

[a] *Российская академия наук, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, 119991 Москва, Россия*

**e-mail: aklyas@mail.ru*

Поступила в редакцию 12.05.2020 г.
После доработки 11.07.2020 г.
Принята к публикации 13.07.2020 г.

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц изучены радиояркостные характеристики водных растворов неэлектролитов (формамида, диметилформамида, ацетамида, диметилацетамида) в широкой области концентраций при 298 K. Они сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой (мм) области спектра. Показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиояркостных параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах (за исключением диметилацетамида). Установлено, что собственное излучение растворов растет с увеличением концентрации неэлектролита; влияние количества $CH_3$-групп в молекулах на радиояркостные характеристики неаддитивно вследствие различных эффектов полярных и неполярных групп молекул. Суммарный эффект может быть установлен на основе измерений собственного излучения растворов в мм-области спектра.

*Ключевые слова:* вода, растворы, неэлектролиты, излучение, радиометрический сигнал

**DOI:** 10.31857/S0044453721040154

Как известно, дистанционный метод СВЧ-радиометрии широко применяется для измерения геофизических параметров поверхностных вод морей и океанов. Увеличение содержания солей в морской воде сильно изменяет ее диэлектрические и другие физико-химические характеристики, имеющие важное значение [1–3]. Наряду с СВЧ-радиометрией, высокочувствительный радиометр мм-диапазона может успешно применяться для исследования характеристик излучения и отражения воды и растворов разного состава в широкой области концентраций. Нами этот метод был применен в лабораторных условиях. Ранее такие исследования проводились только в отношении растворов электролитов [4–7]. В настоящей работе рассмотрены изменения параметров излучения растворов неэлектролитов и их связь с диэлектрическими характеристиками растворов СВЧ- и КВЧ-спектров. В качестве модельных систем выбраны растворы амидов карбоновых кислот гомологического ряда (формамид, ацетамид, диметилформамид и диметилацетамид). Представлялось важным рассмотреть, каким образом радиояркостные контрасты в миллиметровом диапазоне меняются при росте количества $CH_3$-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

Исследование образцов воды и растворов неэлектролитов проводилось с помощью высокочувствительного радиометра с фиксированной частотой 61.2 ГГц (ИРЭ РАН, Фрязино). Устройство радиометра и методика проведения измерений описаны ранее в работе [7]. Показания от прибора оцифровываются и передаются на ПК, где с помощью специальной программы ведутся запись и дальнейшая обработка сигнала. Запись сигнала осуществляется таким образом, что на результирующем графике по оси абсцисс откладывается время проведения измерений $t$ (часы, минуты, секунды), а по оси ординат – радиофизический отклик $U$ (напряжение на выходе радиометра, вольт). Градуировка шкалы прибора с ис-

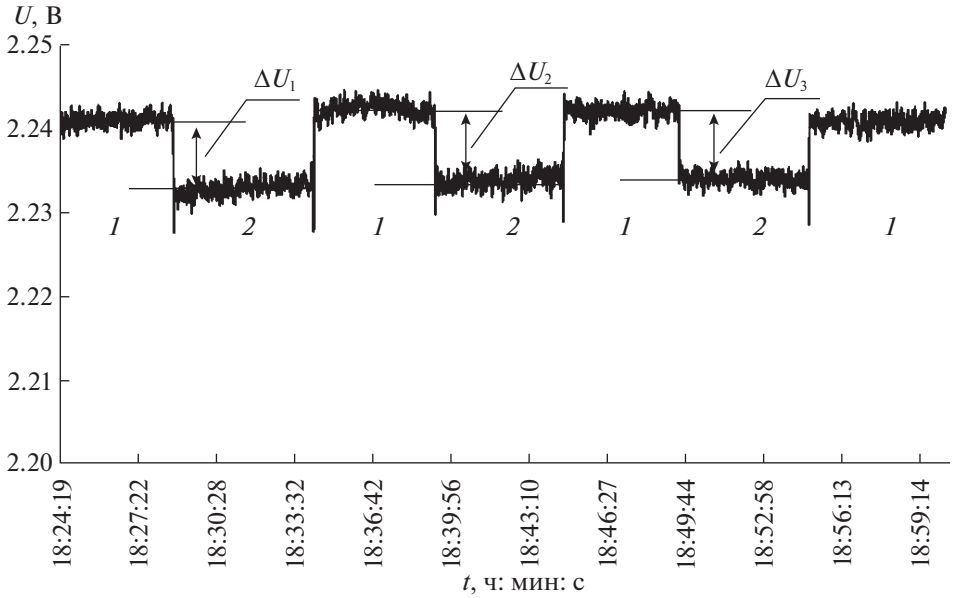


**Рис. 1.** Сигналы излучения чистой воды (*1*) и 5.55 моль/кг раствора ацетамида (*2*).

пользованием эталонов подробно описана в [8]. Уровень сигнала от полированной металлической пластины, используемой для калибровки, принимается за нулевой. Таким образом, показания для медной пластины соответствуют минимальному значению, а минимальные показания прибора для воды и растворов неэлектролитов отвечают максимальному эффекту. В качестве примера участок зависимости $U$ от $t$ для парных измерений воды и раствора ацетамида приведен на рис. 1. Парные измерения $U$ раствора и воды проводились с целью повышения точности и достоверности результатов эксперимента. Среднее значение этих величин далее использовалось для расчета $\Delta U = U_{\text{воды}} - U_{\text{раствора}}$. Пересчет величин $\Delta U$ в коэффициент излучения $\chi$ осуществлялся по уравнению калибровки:

$$\chi_{\text{раствора}} = \chi_{\text{воды}} + 10\Delta U.$$

Интенсивность собственного излучения раствора удобнее всего выражать через радиояркостную температуру $T_{\text{я}}$. Для методики измерений, использованной в данной работе, выполняется соотношение [9]:

$$T_{\text{я}} = \chi T = (1 - R)T, \qquad (1)$$

где $T$ – термодинамическая температура (данные, приведенные в настоящей работе, относятся к $T = 298$ K), а $R$ – коэффициент отражения по мощности. Значения $\Delta U$, $\chi$ и $\Delta T_{\text{я}} = T_{\text{я}}(\text{раствор}) - T_{\text{я}}(H_2O)$, полученные методом радиометрии, представлены в табл. 1.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Оптические и диэлектрические свойства веществ тесно связаны между собой. Коэффициент отражения по мощности $R$ связан с комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon^*$ по уравнению Френеля [4, 10]:

$$R(\nu) = \left|\frac{\sqrt{\varepsilon^* - 1}}{\sqrt{\varepsilon^* + 1}}\right|^2.$$

Из величины $R$, используя соотношение (1), можно получить величины $\chi = 1 - R$, $T_{\text{я}}$ и $\Delta T_{\text{я}}$.

Комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon^*$ определяется с помощью экспериментально измеряемых диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(\nu)$ и диэлектрических потерь $\varepsilon''(\nu)$:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) - i\varepsilon''(\nu), \quad i = \sqrt{-1}.$$

Растворы неэлектролитов являются непроводящими системами, поэтому, в отличие от растворов электролитов, диэлектрические потери $\varepsilon''$ определяются только переориентацией дипольных молекул. Диэлектрические данные $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$ в диапазоне частот 7–25 ГГц для водных растворов ацетамида [11, 12], формамида [13–15], диметилацетамида [13, 16], диметилформамида [13, 17, 18], были аппроксимированы функциями вида:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}.$$

Параметры $\alpha$, $\varepsilon_s$, $\varepsilon_\infty$, $\tau_d$, зависят от состава раствора.

Далее полученные модели диэлектрических спектров были использованы для расчетов $\varepsilon'$ и $\varepsilon''$

**Таблица 1.** Разность уровней напряжения $\Delta U$, коэффициенты излучения $\chi$ и разность радиояркостных температур $\Delta T_я$ растворов неэлектролитов, измеренные с помощью радиометра на частоте 61.2 ГГц

| Система | Моляльность, моль/кг $H_2O$ | $\Delta U$, мВ | $\chi$ | $\Delta T_я$, K |
|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 0 | 0 | 0.506 | 0 |
| $H_2O$/Формамид | 0.62 | 0.7 | 0.513 | 2.1 |
| | 1.72 | 0.8 | 0.514 | 2.4 |
| | 2.92 | 1 | 0.516 | 3.0 |
| | 4.18 | 1.5 | 0.521 | 4.5 |
| | 6.17 | 1.6 | 0.522 | 4.8 |
| | 9.79 | 2.1 | 0.527 | 6.2 |
| $H_2O$/Ацетамид | 1.66 | 2 | 0.526 | 6.0 |
| | 2.77 | 3.8 | 0.544 | 11.3 |
| | 3.88 | 4.6 | 0.552 | 13.7 |
| | 5.55 | 7.7 | 0.583 | 22.9 |
| | 8.32 | 9.6 | 0.602 | 28.6 |
| | 11.09 | 12.1 | 0.627 | 36.1 |
| | 13.88 | 14.1 | 0.647 | 42.0 |
| $H_2O$/Диметилацетамид | 0.39 | 4 | 0.546 | 6.3 |
| | 1.48 | 4.6 | 0.552 | 13.7 |
| | 4.56 | 11.4 | 0.620 | 34.0 |
| | 6.17 | 15.3 | 0.659 | 45.6 |
| | 7.71 | 15.9 | 0.665 | 47.4 |
| $H_2O$/Диметилформамид | 0.88 | 8 | 0.586 | 6.55 |
| | 2.41 | 9.7 | 0.603 | 28.9 |
| | 3.88 | 11.5 | 0.621 | 34.3 |
| | 4.99 | 12.8 | 0.634 | 38.1 |

**Таблица 2.** Диэлектрические и радиояркостные характеристики растворов на частоте 61.2 ГГц, полученные экстраполяцией диэлектрических данных в диапазоне частот 7–25 ГГц

| Система | Моляльность, моль/кг $H_2O$ | ε' | ε'' | $\chi$ | $\Delta T_я$, K |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 0 | 11.63 | 21.05 | 0.506* | 0 |
| $H_2O$/Формамид | 0.62 | 11.26 | 20.70 | 0.507 | 0.3 |
| | 1.72 | 11.16 | 20.18 | 0.512 | 1.8 |
| | 2.92 | 10.98 | 20.20 | 0.511 | 1.5 |
| | 4.18 | 10.94 | 19.88 | 0.514 | 2.4 |
| | 6.17 | 10.69 | 19.21 | 0.520 | 4.2 |
| | 9.79 | 10.34 | 18.52 | 0.527 | 6.2 |
| $H_2O$/Ацетамид | 1.72 | 9.98 | 18.15 | 0.530 | 7.1 |
| | 2.92 | 9.29 | 16.46 | 0.548 | 12.5 |
| | 6.17 | 8.72 | 12.96 | 0.591 | 25.3 |
| | 9.79 | 7.93 | 10.43 | 0.630 | 36.9 |
| | 13.88 | 7.00 | 7.77 | 0.680 | 51.9 |
| $H_2O$/Диметилацетамид | 0.39 | 11.15 | 19.54 | 0.517 | 3.3 |
| | 1.48 | 9.27 | 14.92 | 0.566 | 17.9 |
| | 4.56 | 7.18 | 8.42 | 0.667 | 48.0 |
| | 6.17 | 6.52 | 6.54 | 0.708 | 60.2 |
| | 7.71 | 6.25 | 5.42 | 0.735 | 68.2 |
| $H_2O$/Диметилформамид | 0.88 | 9.80 | 17.72 | 0.535 | 8.6 |
| | 2.41 | 7.59 | 12.74 | 0.594 | 26.2 |
| | 3.88 | 6.69 | 9.67 | 0.645 | 41.4 |
| | 4.99 | 6.85 | 9.22 | 0.653 | 43.8 |

* – значение взято из [5].

на частоте 61.2 ГГц. По приведенным выше формулам были получены $R$, $\chi$ и $T_я$. Параметры ε', ε'', $\chi$ и $\Delta T_я$ для рассматриваемых систем, рассчитанные из данных диэлектрических экспериментов, приведены в табл. 2.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как видно из табл. 1, собственное излучение растворов неэлектролитов растет при переходе от воды к раствору. С ростом концентрации неэлектролита растут коэффициенты излучения $\chi$ и полученные в эксперименте разности радиояркостных температур $\Delta T_я = T_я(\text{раствор}) - T_я(H_2O)$. Это также следует из расчетных данных (табл. 2). Таким образом, для всех изученных систем характерны однозначные изменения радиояркостных параметров при переходе от воды к раствору. Это отличает их от растворов электролитов, где разнозначные изменения могут быть связаны с наличием ионных потерь [4, 5]. В ряду неэлектролитов наблюдаются отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации, причем с ростом количества неполярных групп в растворенной молекуле эффекты излучения и радиояркости растут. Заранее предсказать суммарные изменения не представляется возможным из-за наличия взаимовлияний полярных и неполярных групп молекул.

Были сопоставлены рассчитанные и измеренные радиояркостные параметры для всех изученных систем (рис. 2). Видно, что согласие реализуется для растворов формамида, ацетамида и диметилформамида в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Этот концентрационный интервал соответствует начальному участку зависимостей сравниваемых $\Delta T_я$ систем (видно на рис. 2, где рассматриваемые зависимости линейны). Из рис. 2 следует, что для растворов диметилацетамида с ростом концентрации неэлектролита наблюдается расхождение рассчитанных и измеренных параметров ра-

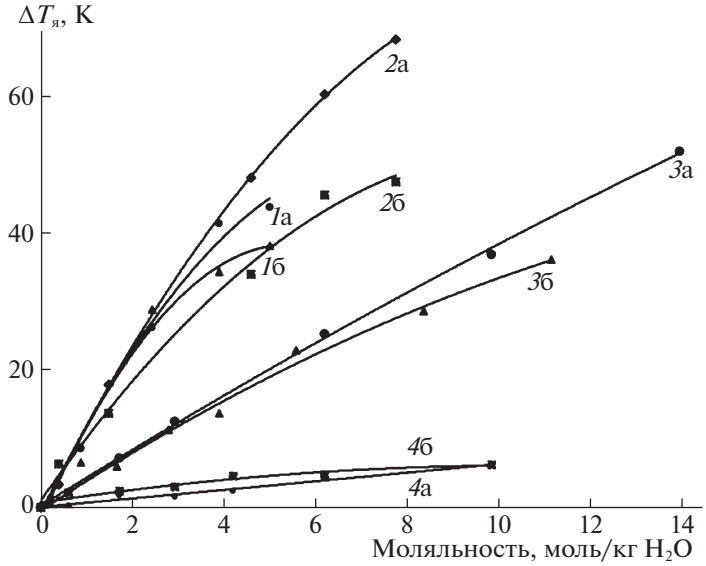


**Рис. 2.** Разность радиояркостных температур раствор–вода по расчетным (а) и экспериментальным (б) данным на частоте 61.2 ГГц. Растворы: *1* – диметилформамид, *2* – диметилацетамид, *3* – ацетамид, *4* – формамид.

диояркости. Это может быть связано с разными вариантами расчетов и выбором диэлектрической модели спектра. Сопоставление диэлектрических характеристик растворов с радиояркостными позволяет анализировать и корректировать набор литературных данных СВЧ-диэлектрической спектроскопии, а также уточнять выбор релаксационной модели.

Радиометрия может успешно зарекомендовать себя как метод дистанционного экспресс-анализа изменений концентраций и свойств растворов с различными структурными эффектами гидрофильной и гидрофобной гидратации.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований и при частичной поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
2. *Meissner T., Wentz F.J.* // IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing, 2004. V. 42. № 9. P. 1836. https://doi.org/10.1109/TGRS.2004.831888
3. *Терехин Ю.В., Пустовойтенко В.В.* // Исследование Земли из космоса. 1986. № 2. С. 16.
4. *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. ВИНИТИ 06.07.99. М., 1999. № 2181-В99. 62 с.
5. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099
6. *Лященко А.К., Каратаева И.М.* // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 127. https://doi.org/10.7868/S0044457X1701010X
7. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Козьмин А.С., Бецкий О.В.* // Докл. АН. 2015. Т. 462. № 5. С. 561. https://doi.org/10.7868/S0869565215170168
8. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. https://doi.org/10.1134/S0044453719040204
9. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград, 2011. 180 с.
10. *Lyashchenko A.K., Zasetsky A.Yu.* // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61. https://doi.org/10.1016/S0167-7322(98)00068-3
11. *Ястремский В.С., Лященко А.К., Ястремский П.С.* // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17. № 4. С. 662.
12. *Lyaschenko A.K., Lillev A.S., Khar'kin V.S. etc.* // Mendeleev Commun. 1977. № 5. P. 207.
13. *Лилеев А.С.* Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах: Дисс. ... докт. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2004. 276 с.
14. *Stockhausen M., Utzel H., Seitz E.* // Z. Phys. Chem. Neue Folge. 1982. Bd. 133. S. 69.
15. *Лященко А.К., Харькин В.С., Лилеев А.С., Гончаров В.С.* // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 8. С. 2256.
16. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф.* // Там же. 1998. Т. 72. № 10, с. 1863.
17. *Лященко А.К., Лилеев А.С., Борина А.Ф.* // Там же. 1999. Т. 73. № 8. С. 1382.
18. *Шахпаронов М.И., Галиярова Н.М.* // В сб. Физика и физикохимия жидкостей.М.: Изд-во МГУ, 1980. Вып. 4. С. 75.