

ОТРАЖЕНИЕ И РАДИОЯРКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФОРМИАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА МИЛЛИМЕТРОВЫХ ВОЛНАХ© 2022 г. А. К. Лященко^{а,*}, В. С. Дуняшев^а^а Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

*e-mail: aklyas@mail.ru, vsdn2@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.01.2022 г.

После доработки 21.04.2022 г.

Принята к публикации 22.04.2022 г.

Развивается новый подход к анализу гидратации в растворах электролитов, исследующий связь их диэлектрических, квазиоптических и радиоярких параметров в сантиметровой и миллиметровой областях спектра. В области невысоких концентраций обнаружено интересное свойство. Собственное излучение на миллиметровых волнах одних растворов электролитов сильнее, а других растворов электролитов слабее по сравнению с чистой водой. Радиояркие контрасты связаны с наличием двух вкладов, определяемых соотношением ионных и дипольных потерь диэлектрического спектра. Указанная закономерность рассмотрена на примере растворов формиатов щелочных металлов и ряда других систем.

Ключевые слова: диэлектрическая спектроскопия, радиометрия, водные растворы формиатов щелочных металлов

DOI: 10.31857/S0044453722110164

ВВЕДЕНИЕ

Развитие диэлектрической СВЧ спектроскопии сделало доступным для исследования миллиметровую (мм) область спектра. Она представляет повышенный теоретический и практический интерес в случае водных растворов [1–5]. Здесь находится частотная граница коллективных релаксационных процессов в воде и растворах. Для этой области характерны биологические эффекты мм волн [1–3]. Было показано, что начальный участок мм диапазона (60–100 ГГц) представляет высокочастотный склон основного максимума дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов. В начальной области концентраций он может быть описан при выборе достаточно простой релаксационной модели дебаевского вида или уравнения Коула–Коула с небольшим параметром распределения времен релаксации, полученных в области максимума дисперсии воды растворов. В согласии с экспериментом это было показано на примере растворов сульфатов щелочных металлов и ряда других систем [6–8]. Тем самым, из расчетов можно оценить квазиоптические коэффициенты, коэффициенты излучения и радиояркие контрасты разных растворов в мм области. В настоящей работе такое сравнение проведено для растворов формиатов щелочных металлов с использованием ранее полученных

данных комплексной диэлектрической проницаемости в области максимума дисперсии воды и растворов в сантиметровой области спектра [9–11].

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Радиояркая температура T_b является дистанционно измеримой характеристикой веществ и их состояния. В частности, она связана с термодинамической температурой T тела соотношением $T_b(\nu) = \chi(\nu) * T$, где ν – частота, на которой измеряется излучение от тела, а $\chi(\nu)$ – коэффициент излучения на данной частоте. При полном поглощении излучения образцом в условиях термодинамического равновесия справедливо соотношение: $\chi(\nu) = 1 - R(\nu)$, где $R(\nu)$ – коэффициент отражения, который можно получить из данных по комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов $\epsilon^*(\nu)$ с помощью формулы Френеля для случая нормально падающей волны:

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

Приведенные выше соотношения позволяют получать радиояркие температуры, исходя из существующего большого массива литературных данных по частотным зависимостям диэлектрических свойств водных растворов с разной

концентрацией и при разных температурах. К сожалению, по техническим причинам прямые измерения диэлектрических параметров растворов на миллиметровых частотах затруднены [12–14]. Поэтому в работе была использована экстраполяция известных диэлектрических данных, найденных для частот 7–25 ГГц [9–11], на частоту 61.2 ГГц, а также соответствующие данные по электропроводности [15, 16].

Комплексная диэлектрическая проницаемость на частоте ν определяется как $\epsilon^*(\nu) = \epsilon'(\nu) - i\epsilon''(\nu)$, где ϵ' – диэлектрическая проницаемость, ϵ'' – диэлектрические потери, i – мнимая единица. В случае неэлектролитов для воспроизведения спектра $\epsilon^*(\nu)$ в диапазоне частот обычно используют функцию Дебая, модифицированную Коулом и Коулом [17, 18]:

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (i2\pi\nu\tau)^{1-\alpha}}, \quad (2)$$

где ϵ_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии; ϵ_s – статическая диэлектрическая проницаемость; τ – время релаксации; α – параметр распределения времен релаксации.

Значение $\epsilon''(\nu)$ для воды определяется дипольной релаксацией молекул и может быть получено из выражения (2). В случае растворов электролитов поглощение идет уже по двум механизмам, связанным как с переориентациями дипольных молекул воды, так и смещениями заряженных ионов в переменном электромагнитном поле. Вклад ионных потерь рассчитывается с использованием экспериментальных данных по низкочастотной электропроводности [18]:

$$\epsilon_i''(\nu) = \frac{\sigma}{2\pi\epsilon_0\nu}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная (8.854×10^{-12} Ф/м), σ – удельная электропроводность раствора, См/м. Таким образом, для растворов электролитов общие диэлектрические потери находятся как сумма потерь, рассчитанных по (1) и (2):

$$\epsilon''(\nu) = \epsilon_d''(\nu) + \epsilon_i''(\nu), \quad (4)$$

где $\epsilon_d''(\nu)$ – дипольные, а $\epsilon_i''(\nu)$ – ионные диэлектрические потери.

Ионный вклад в $\epsilon''(\nu)$ быстро уменьшается с ростом частоты, поэтому им часто пренебрегают в миллиметровой области частот. В связи с этим представляет интерес сопоставить оба варианта расчета радиоярких характеристик растворов. В одном случае учитываются как ионные, так и дипольные диэлектрические потери (R , χ , T_b), а

в другом – учитывается только дипольный вклад в $\epsilon''(R(d), \chi(d), T_b(d))$.

Во многих случаях концентрационные и температурные зависимости T_b нагляднее представлять с использованием величины

$$\Delta T_b = T_{b(\text{раствора})} - T_{b(\text{воды})} = \chi_{\text{раствора}} T - \chi_{\text{воды}} T = (R_{\text{воды}} - R_{\text{раствора}}) T. \quad (5)$$

В данной работе рассматриваются данные при $T = 283, 298$ и 313 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 представлены составляющие коэффициента отражения, передающие специфику водно-электролитных систем. Их наличие связано с присутствием сопоставимых вкладов дипольных и ионных потерь на миллиметровых волнах (4). В случае повышенной гидратации ионов влияние дипольных потерь определяет общее изменение коэффициентов отражения по сравнению с водой. При слабой (отрицательной) гидратации ионов калия и цезия в области невысоких концентраций проявляется влияние ионных потерь. Это обуславливает возможность разнонаправленных изменений коэффициентов отражения и сопутствующих параметров по сравнению с водой в начальной области концентраций. Характерный пример концентрационных изменений R в случае слабой (отрицательной) гидратации катиона приведен на рис. 1. Изменение температуры сказывается на рассматриваемых концентрационных зависимостях. При этом небольшой экстремум снимается уже при небольшом увеличении температуры.

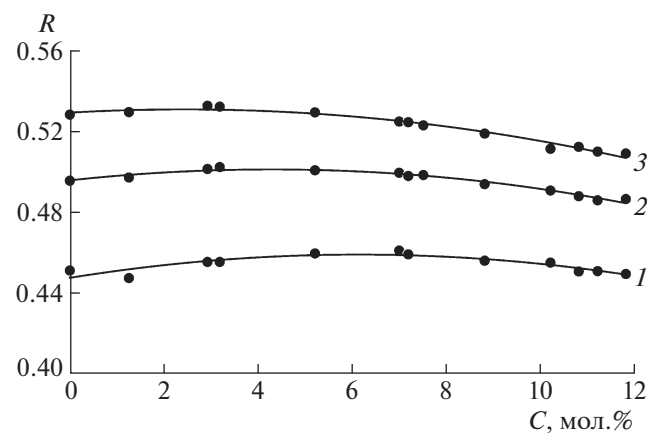


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициента отражения $R(\nu = 61.2$ ГГц) для водного раствора формиата калия КНСО при разных температурах: 1 – 283 К, 2 – 298 К, 3 – 313 К.

Таблица 1. Коэффициенты отражения R растворов формиатов щелочных металлов на частоте 61.2 ГГц. Расчет из диэлектрических данных (C – концентрация соли)

Система	C , моль %	$T = 283 \text{ K}$		$T = 298 \text{ K}$		$T = 313 \text{ K}$	
		R_d^*	R	R_d^*	R	R_d^*	R
H_2O	0	0.451	0.451	0.496	0.496	0.528	0.528
$\text{LiHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	0.85	0.422	0.430	0.478	0.486	0.511	0.519
	2.00	0.402	0.416	0.460	0.474	0.494	0.508
	3.42	0.386	0.405	0.443	0.462	0.478	0.499
	4.84	0.367	0.389	0.425	0.447	0.461	0.485
	5.98	0.352	0.376	0.415	0.439	0.447	0.473
	6.64	0.346	0.369	0.406	0.430	0.440	0.467
	7.37	0.341	0.363	0.398	0.422	0.432	0.459
	9.47	0.327	0.348	0.378	0.403	0.411	0.439
	11.11	0.302	0.321	0.360	0.386	0.397	0.421
$\text{KHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	1.25	0.429	0.448	0.480	0.497	0.513	0.529
	2.92	0.418	0.456	0.466	0.501	0.498	0.532
	3.18	0.415	0.456	0.464	0.502	0.496	0.532
	5.20	0.407	0.460	0.450	0.501	0.478	0.529
	6.99	0.398	0.461	0.438	0.500	0.462	0.525
	7.18	0.394	0.459	0.437	0.498	0.460	0.524
	7.50	–	–	0.435	0.498	0.456	0.523
	8.80	0.387	0.456	0.427	0.494	0.445	0.519
	10.20	0.383	0.455	0.418	0.491	0.434	0.511
$\text{CsHCOO}/\text{H}_2\text{O}$	10.80	0.378	0.451	0.415	0.488	0.433	0.512
	11.20	0.377	0.451	0.414	0.486	0.429	0.510
	11.80	0.376	0.450	0.414	0.487	0.427	0.510
	2.50	0.427	0.458	0.477	0.505	0.511	0.539
	3.30	0.418	0.461	0.465	0.506	0.476	0.516
	4.20	0.407	0.461	0.452	0.504	0.457	0.510

* Расчет без учета ионной составляющей.

Интенсивность собственного излучения исследованных растворов на миллиметровых волнах удобно выражать через коэффициенты их собственного излучения. Они могут быть найдены простым образом через рассчитанные коэффициенты отражения. При этом проявляется интересное следствие. Наличие двух вкладов в коэффициенты отражения определяет возможность суммарных изменений коэффициентов излучения по сравнению с водой. Это видно из рис. 2 и 3. В случае повышенной гидратации катиона (рис. 2) гидратационный вклад дипольных потерь

определяет рост коэффициентов излучения по сравнению с водой. При слабой гидратации ионов калия и цезия проявляется вклад ионных потерь (рис. 3), определяющий суммарную величину. В довольно широкой области концентраций увеличение коэффициентов излучения не проявляется. В результате возможно проявление небольшого минимума на концентрационной зависимости коэффициентов излучения.

Следует отметить, что рассматриваемая схема расчета относится именно к начальной области концентраций, где преобладают гидратационные

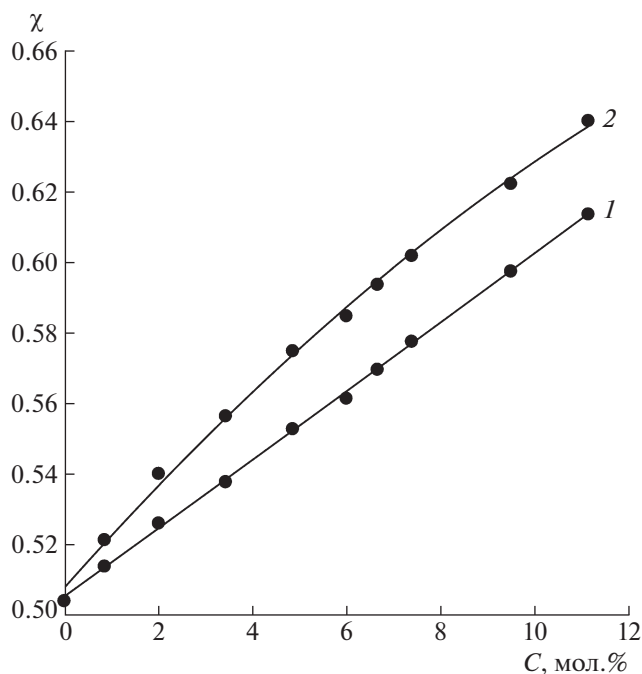


Рис. 2. Расчет концентрационных зависимостей коэффициента излучения χ ($\nu = 61.2$ ГГц) для водного раствора формиата лития LiHCOO исходя из: 1 – только дипольных потерь ϵ_d'' , 2 – полных диэлектрических потерь ϵ'' . Температура 298 К.

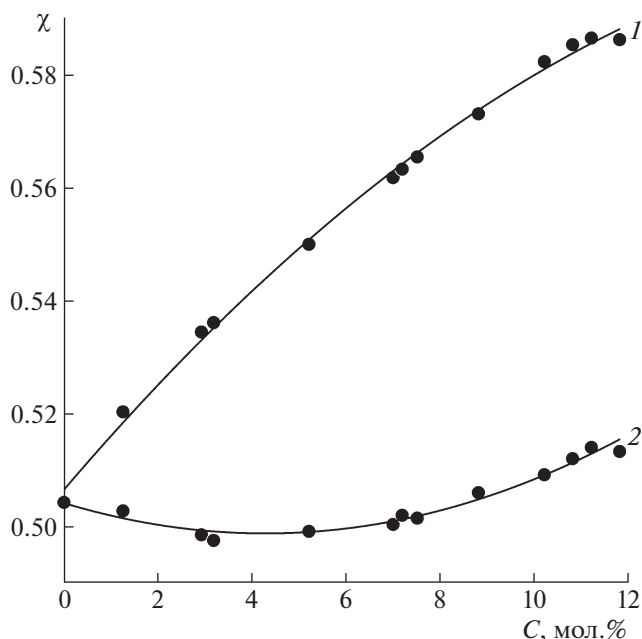


Рис. 3. Расчет концентрационных зависимостей коэффициента излучения χ ($\nu = 61.2$ ГГц) для водного раствора формиата калия KHCOO исходя из: 1 – только дипольных потерь ϵ_d'' , 2 – полных диэлектрических потерь ϵ'' . Температура 298 К.

процессы. Здесь значения коэффициентов отражения рассчитываются с использованием значений комплексной диэлектрической проницаемости и найденных из простой релаксационной модели дебаевского типа. Конечно, это нельзя распространять на всю область представленных концентраций, где присутствуют уравнения Коула–Коула с высокими параметрами распределения времен релаксации, максимум удельной электропроводности растворов [19] и др. В таких случаях необходима проверка той или другой принятой релаксационной модели спектра экспериментом.

Изменения радиояростной температуры растворов может быть найдено через рассчитываемые коэффициенты излучения растворов. На рис. 4 представлены изменения этой эффективной температуры. Для растворов с повышенной гидратацией ионов натрия и лития эта величина по знаку отличается от случая отрицательной гидратации ионов калия и цезия. Соответственно выделяются радиояростные контрасты излучения для растворов с ионами щелочных металлов с положительной и отрицательной гидратацией катионов в случае растворов формиатов щелочных металлов. Как следствие в пространственно частично разделенных водных средах должны проявляться дополнительные радиояростные кон-

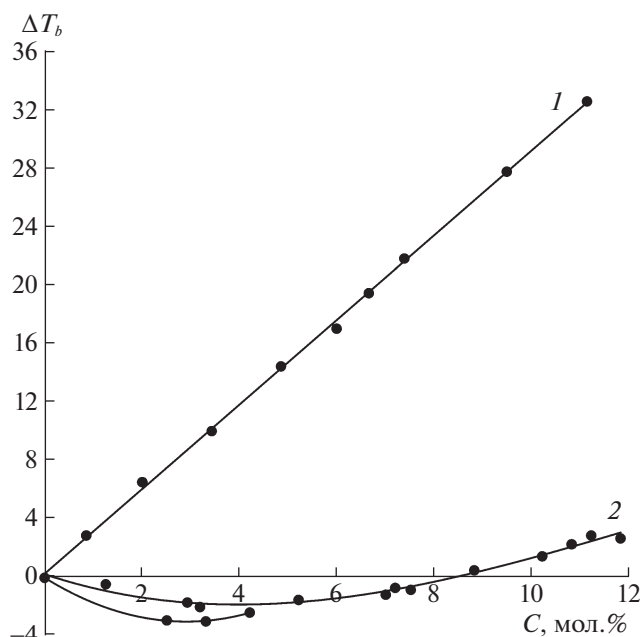


Рис. 4. Разность радиояростных температур воды и растворов в зависимости от концентрации соли: 1 – формиат лития, 2 – формиат калия, 3 – формиат цезия. Температура 298 К, частота излучения 61.2 ГГц.

трасты. Это может иметь значение для технологической практики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бецкий О.В., Кислов В.В., Лебедева Н.Н.* Миллиметровые волны и живые системы. М: "Сайнс-Пресс", 2004. 271 с.
2. *Тамбиев А.Х., Киркоров Н.Н., Бецкий О.В., Гуляев Ю.В.* Миллиметровые волны и фотосинтезирующие организмы. М.: Радиотехника, 2003. 175 с.
3. *Лященко А.К.* // Биомедицинская радиоэлектроника. 2007. № 8–9. С. 62.
4. *Шутко А.М.* СВЧ-радиометрия водной поверхности. М.: Наука, 1986. 188 с.
5. *Садовский И.Н., Шарков Е.А., Кузьмин А.В. и др.* // Исследование Земли из космоса. 2014. № 6. С. 79. <https://doi.org/10.7868/S0205961414060050>
6. *Lyashchenko A.K., Duniyashev V.S.* // Phys. Wave Phenom. 2021. V. 29. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.3103/S1541308X21020096>
7. *Лященко А.К., Каратаева И.М., Дуняшев В.С.* // Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 4. С. 552. <https://doi.org/10.1134/S0044453719040204>
8. *Лященко А.К., Ефимов А.Ю., Дуняшев В.С., Каратаева И.М.* // Журн. неорг. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 237. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20020099>
9. *Lileev A.S., Loginova D.V., Lyashchenko A.K.* // Mendeleev Commun. 2007. № 17. P. 364. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2007.11.024>
10. *Lyashchenko A.K., Lileev A.S.* // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. № 5. P. 2008. <https://doi.org/10.1021/jc900961m>
11. *Иванова К.С.* Особенности перехода от водно-электролитного к электролитно-водному растворителю на примере карбоксилатных водно-солевых систем. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ, 1990. 199 с.
12. *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>
13. *Криворучко В.И.* // Известия вузов. Радиофизика. 2003. Т. XLVI. № 8–9. С. 782.
14. *Козьмин А.С.* Низкоинтенсивное электромагнитное излучение миллиметрового диапазона воды и водных растворов. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Волгоград: ВГТУ, 2011. 180 с.
15. *Иванова К.С., Лященко А.К., Лилеев А.С.* // Журн. неорг. химии. 1991. Т. 36. С. 2724.
16. *Иванова К.С., Борина А.Ф., Лященко А.К.* // Там же. 1992. Т. 37. С. 2540.
17. *Cole K.S., Cole R.H.* // J. Chem. Phys. 1942. V. 10. P. 98. <https://doi.org/10.1063/1.1723677>
18. *Hasted J.B.* Aqueous Dielectrics. London: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
19. *Лященко А.К., Иванов А.А.* // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 5. С. 69.