

УДК 539.2/.6

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ДИАПАЗОНЕ СВЧ БИНАРНЫХ РАСТВОРОВ.****С. М.УСЕЙНОВА****Бакинский Государственный Университет  
nushana\_kasimova@yahoo.com**

*На основе теории Дебая, Онзагера и Кирквуда были изучены особенности процессов электрической поляризации в широком диапазоне радиоволн бинарных растворов циклопентанона ( $C_5H_8O$ ) в ацетоне  $[(CH_3)_2CO]$  волноводными методами. Были определены их диэлектрические, релаксационные и энергетические параметры, а также их частотные, температурные и концентрационные зависимости. На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны диэлектрические параметры ( $\epsilon'$ -диэлектрические постоянные,  $\epsilon''$ -диэлектрические потери), были построены диаграммы Коул-Коула, рассчитаны времена релаксации электрической поляризации  $\tau$ , параметра распределения времен релаксации  $\alpha$ , а также энергетические параметры поляризационного процесса -  $\Delta F$  свободная энергия,  $\Delta H$ - энтальпия и  $\Delta S$  –энтропия активации.*

**Ключевые слова:** сверхвысокие частоты, циклопентанон, диэлектрические параметры, поляризация, релаксация.

В настоящей работе приведены результаты исследования релаксации электрической поляризации растворов циклопентанона в ацетоне, полученные на основе измерений диэлектрических свойств этих растворов в сантиметровом и миллиметровом диапазонах радиоволн.

Один из компонентов исследуемых растворов — ацетон, характеризуется хаотическим распределением ориентации молекул, что подтверждается данными релеевского рассеивания света, а также тем, что диэлектрические свойства ацетона на низких частотах хорошо описываются теорией электрической поляризации Онзагера, которая, как известно, базируется на допущении, что в описываемых этой теорией полярных жидкостях нет ближнего ориентационного порядка дипольных молекул [1,2].

В отличие от ацетона диэлектрические свойства циклопентанона на низких частотах не полностью описываются теорией Онзагера; вели-

чина дипольного момента молекул циклопентанона, определяемая по теории Онзагера, несколько меньше значения дипольного момента, определенного в газовой фазе. Это объясняется тем, что в жидком циклопентаноне благодаря наличию слабовыраженных межмолекулярных водородных связей имеет место тенденция к образованию молекулярных комплексов с антипараллельным расположением диполей в них.

Диэлектрическая проницаемость  $\epsilon'$  и диэлектрические потери  $\epsilon''$  растворов циклопентанона в ацетоне были измерены при длинах волн: 8,15 мм, 1,75 см, 3,21 см в интервале концентрацией от 0 до 100% и в интервале температур от -40 до +40<sup>0</sup>С. Измерения проводились с помощью волноводного метода (3), основанного на определении толщины отражающего слоя жидкости в короткозамкнутой на конце волноводной ячейке, при которой отмечается первый минимум коэффициента стоячей волны и значения коэффициента стоячей волны в точке минимума.

По экспериментальным данным  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  были рассчитаны времена релаксации электрической поляризации - и величины параметра  $\alpha$ , характеризующего наличие в исследуемых жидкостях или растворах некоторого спектра распределения времен релаксации вблизи наиболее вероятного.

Частотная зависимость  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  ацетона довольно хорошо следует известному уравнению Дебая; тогда как для циклопентанона и его растворов в ацетоне лучшее приближение дает эмпирическое соотношение Дебая-Коула;

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

где  $\omega$  - круговая частота;  $\epsilon_0$  - статическая и  $\epsilon_{\infty}$  - оптическая диэлектрические проницаемости, определяемые, соответственно, на низких частотах и в оптическом диапазоне длин волн [4].

Используемые в (1) значения  $\epsilon$  для растворов вычислялись по формуле:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty 1} \varphi_1 + \epsilon_{\infty 2} \varphi_2, \quad (2)$$

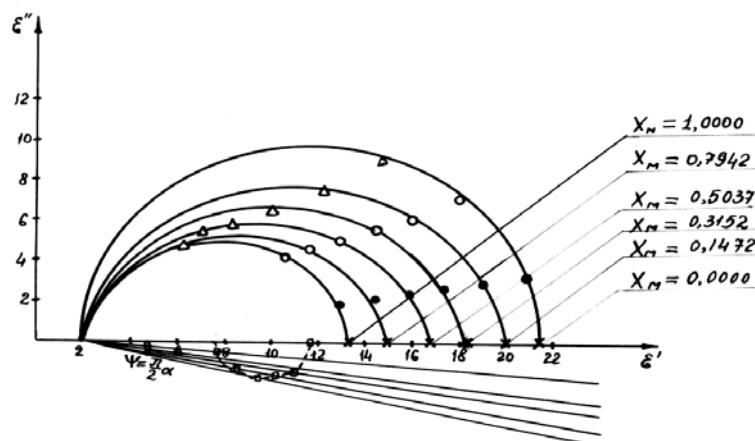
где  $\epsilon_{\infty 1}$  и  $\epsilon_{\infty 2}$  — предельные значения для ацетона и циклопентанона, полученные путем экстраполяции высокочастотных значений  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$ , найденных нами и другими авторами;  $\varphi_1$  — концентрации в объемных долях. Значения  $\epsilon_0$  были измерены при частоте 1 мгц.

По найденным значениям  $\epsilon_0$ ,  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  и  $\epsilon_{\infty}$  для исследуемых растворов были построены диаграммы Коул-Коула; семейство таких диаграмм при температуре 20<sup>0</sup>С приведены на рис. 1. Аналогичный вид имеют свойства диаграмм Коул-Коула, построенные при других значениях температуры.

Как это видно из рис. 1, у исследуемых растворов с увеличением концентрации циклопентанона в растворе величина параметра распреде-

ления времен релаксации  $\alpha = \frac{2}{\pi} \psi$ , где  $\psi$ —угол между осью абсцисс на рис. 1 и прямой, соединяющей центр окружности диаграммы Коул-Коула с точкой  $(\epsilon_{\infty}, 0)$ , проходит через максимум, лежащий в области средних концентраций.

При этих концентрациях наблюдается довольно заметное распределение времен релаксации. Характерно, что с понижением температуры величина параметра  $\alpha$  в растворах значительно возрастает по величине.



**Рис. 1.** Диаграммы КОУЛ-КОУЛА для растворов циклопентанона в ацетоне при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ . X-при частоте 1 мгц; ● при  $\lambda = 8,21\text{см}$ ; ○ - при  $\lambda = 1,75\text{см}$ ;  $\Delta$  - при  $\lambda = 8,15\text{мм}$ ;  $X_m$  – концентрация циклопентанона в мольных долях.

Полученный результат иллюстрируется рис. 2, где дана зависимость параметра распределения  $\alpha$  от концентрации ацетона в растворе при  $t = 20^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 2 представлена также характерная для исследуемых растворов концентрационная зависимость среднего значения времени релаксации.

Согласно данным работ [5, 6], обнаруживаемое в жидкостях и растворах распределение времен релаксации в ряде случаев может быть объяснено, если предположить, что реальный релаксационный процесс в таких системах является наложением двух или нескольких независимо действующих релаксационных процессов, каждый из которых характеризуется единственным временем релаксации. В исследуемой системе ацетон—циклопентанон оба компонента являются полярными. Поэтому следует ожидать, что в этих растворах распределение времен релаксация определяется наличием в растворе двух релаксационных процессов, обусловленных существованием в растворе двух типов полярных молекул.

Для вычисления времени релаксации для обоих процессов был использован метод, описанный в [6-9]. Расчет дан на рис. 2. Как видно из

рис. 2, с увеличением концентрации ацетона в растворе время релаксации  $\tau_{12}$  молекул циклопентанона в присутствии молекул ацетона уменьшается, тогда как увеличение концентрации циклопентанона в растворе приводит к увеличению времени релаксации  $\tau_{21}$  молекул ацетона.

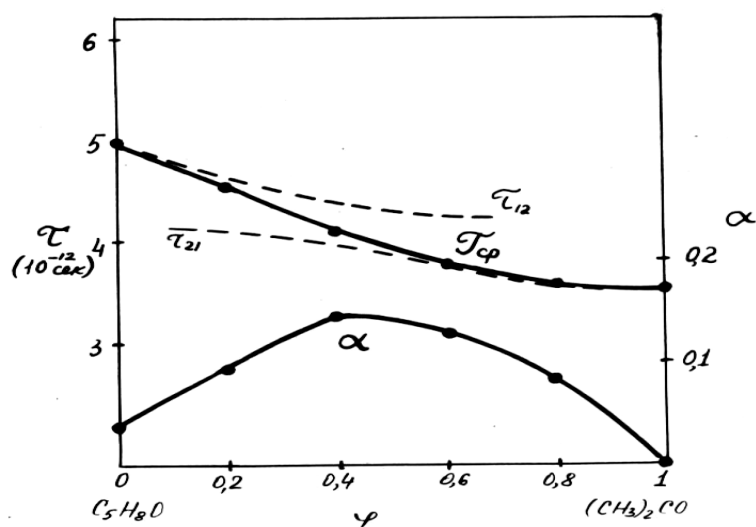


Рис. 2. Зависимость времени релаксации  $\tau$  и параметра  $\alpha$  растворов циклопентанона в ацетоне от концентрации  $\phi$ , выраженной в объемных долях, при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

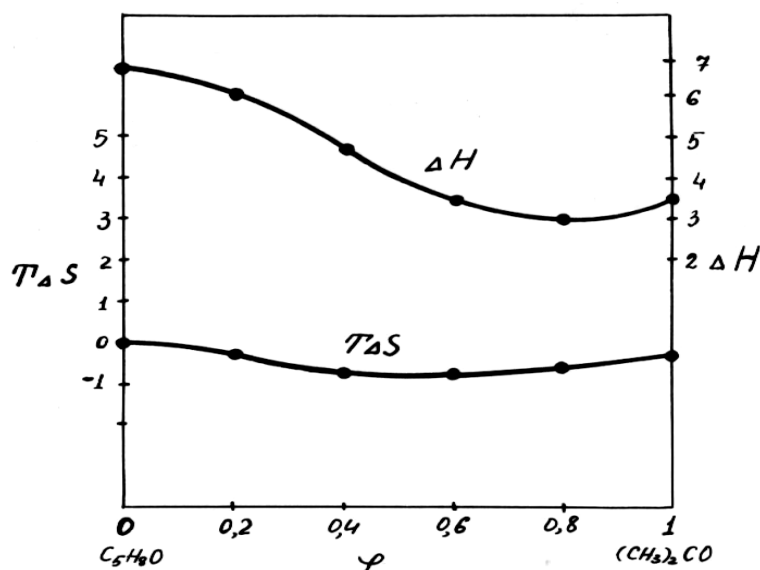
Характер концентрационных зависимостей  $\tau_{12}$  и  $\tau_{21}$  связан, по-видимому, с тем, что в исследуемых растворах существует взаимное влияние вращательного движения полярных молекул различных компонентов.

При разбавлении циклопентанона ацетоном ориентация более инертных молекул во внешнем электрическом поле ускоряется быстро вращающимися молекулами ацетона. Обратная картина отмечается при разбавлении ацетона циклопентаном. Таким образом, наблюдаемая тенденция к синхронности вращательных движений различных сортов молекул в растворе позволяет предположить, что в исследуемых растворах существует отклонение от хаотичности в среднем распределении взаимных ориентации молекул циклопентанона по отношению к молекулам ацетона. Это предположение в какой-то степени подтверждается зависимостями энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  активации дипольной релаксации от концентрации раствора (см. рис. 3), которые были рассчитаны по уравнениям:

$$\Delta H = R \frac{d(1/\tau)}{d(1/T)}, \quad (3)$$

$$TdS = \Delta H - RT \cdot \ln \frac{kT}{h} \tau, \quad (4)$$

где  $R$ —универсальная газовая постоянная;  $k$ —постоянная Больцмана;  $h$ —постоянная Планка;  $T$ —абсолютная температура.



**Рис.3.** Зависимость энтальпии  $\Delta H$  и энтропии  $\Delta S$  активации дипольной релаксации растворов циклопентанона в ацетоне от концентрации  $\varphi$ , выраженной в объемных долях при  $t = 20^\circ\text{C}$ .

Были также вычислены энтальпия  $\Delta H$  и энтропия  $\Delta S$  активации процесса переориентации молекул при наложении внешнего электрического поля. Полученные данные позволяют сделать выводы о релаксационных характеристиках исследованных растворов. С увеличением концентрации циклопентанона в растворе в зависимости  $\Delta H$  от  $\varphi$  отмечается минимум: при этом  $\Delta S$  уменьшается по абсолютной величине.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шапаронов М.И. Методы исследования теплового движения молекул и строения молекул, М.: МГУ, 1983, 350с.
2. Шапаронов М.И., Касимов Р.М., Ахадов Я.Ю. // Укр хим. Журнал, т.7, №8,1983, с.141-150.
3. Усейнова С.М., Касимов Р.М. Измерение диэлектрических коэффициентов полярных жидкостей на СВЧ с применением универсальных номограмм // Ж. «Измерительная техника», №2, 1975, с.80-82.
4. Smyth S.P. Dielectric behavior and structure. N. V. Mc. Graw. Hill, 1955, 275 p.
5. Усейнова С.М. Диэлектрические свойства и молекулярное строение циклопентанона. Вестник БГУ, №4, 2003, с.177-181.

6. Усейнова С.М. Зависимость диэлектрических свойств жидкостей и их растворов от температуры. Труды Межд. Научно-техн. Конф. «Актуальные проблемы физики», Баку, 2006, с.76-77.
7. Усейнова С.М. Изучение релаксационных процессов в растворах циклопентанона в циклопентане. Труды Межд. Научно-техн. конф. «Актуальные проблемы физики», Баку, 2008, с.156-158.
8. Bergmann K., Roberts M., Smvth S. P., J. Phvs. Chem, 64, 1980, p. 665.
9. Усейнова С.М. Изучение молекулярно-релаксационных процессов в растворах циклопентанон-ацетон. Вестник БГУ, №4, 2009, с.166-170.

## **BİNAR MƏHLULLARDA İYT DİAPAZONUNDA POLYARİZASIYA PROSESLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ**

**S.M.USEYNOVA**

### **XÜLASƏ**

Debay, Onzager və Kirkvud nəzəriyyələri əsasında radio dalğalarının geniş diapazonda tsiklopentanonun ( $C_5H_8O$ ) asetonda  $[(CH_3)_2CO]$  məhlullarında elektrik polyarizasiyası proseslərinin xüsusiyyətləri öyrənilmişdir; dielektrik, relaksasion, energetik parametrlər və onların tezlikdən, temperaturdan və konsentrasiyadan asılılığı müəyyən edilmişdir. Eksperimental nəticələrə əsasən dielektrik parametrlər (dielektrik sabiti -  $\epsilon'$  və dielektrik itkiləri -  $\epsilon''$ ) hesablanmış, Koul-Koul diaqramları qurulmuş, relaksasiya müddətləri  $\tau$  və relaksasiya müddətlərinin paylanması parametri  $\alpha$ , habelə polyarizasiya prosesinin energetik parametrləri – relaksasiya prosesinin aktivləşməsinin sərbəstlik enerjisi -  $\Delta F$ , entalpiyası –  $\Delta H$  və entropiyası  $\Delta S$  hesablanmışdır.

**Açar sözlər:** ifrat yüksək tezliklər, tsiklopentanon, dielektrik parametrləri, polyarizasiya, relaksasiya.

## **THE STUDY OF POLARISATION PROCESSES IN ULTRAHIGH FREQUENCY RANGE OF BINARY SOLUTIONS**

**S.M.USEYNOVA**

### **SUMMARY**

Features of electric polarization processes in a wide range of radio-waves of binary solutions of cyclopentanone ( $C_5H_8O$ ) in acetone  $[(CH_3)_2CO]$  by waveguide methods have been studied on the basis of Debye, Onsager and Kirkwood theories. Their dielectric, relaxation and energetical parameters as well as frequency, temperature and concentration dependences have been defined. Dielectric parameters ( $\epsilon'$  - dielectric constants,  $\epsilon''$  dielectric losses) have been calculated, Cole-Cole diagrams have been constructed, relaxation times of electrical polarisation  $\tau$ , parameters of distribution times of relaxation  $\alpha$ , and energetic parameters of the polarisation process -  $\Delta F$  free energy,  $\Delta H$  – enthalpy,  $\Delta S$ -entropy of activation have been evaluated.

**Key words:** ultrahigh frequencies, cyclopentanone, dielectrical parameters, polarisation, relaxation.

*Поступила в редакцию: 17.05.2011 г.*

*Подписано к печати: 19.12.2011 г.*