

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2017.04.023

DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数 特异性的理论与实验研究

武志燕, 黄卡玛

(四川大学电子信息学院, 成都 610064)

摘要: 在 20 °C 下分别测量了二甲基亚砜(DMSO)、乙醇及其混合溶液的相对介电常数, 发现某些浓度的混合溶液的相对介电常数虚部大于其任一组分的相对介电常数虚部的特异现象. 为解释该特异现象, 本文基于密度泛函理论对 $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ($m+n \leq 4$) 团簇进行了系统研究, 并给出了相应分子团簇的团簇半径. 通过分析分子团簇的团簇半径, 发现计算结果可以很好的解释 DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数虚部出现的特异行为.

关键词: DMSO; 乙醇; 介电常数; 分子团簇

中图分类号: O626.13

文献标识码: A

文章编号: 0490-6756(2017)04-0803-04

Dielectric properties of DMSO-ethanol mixtures: density functional theory and experiment

WU Zhi-Yan, HUANG Ka-Ma

(College of Electronics and Information Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: The relative permittivity of dimethyl sulfoxide (DMSO) solutions, ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) solutions and their mixtures have been measured at 20 °C, respectively. Surprisingly, at certain concentration, it appears an exceptional phenomenon that the imaginary part ϵ'' of mixtures relative permittivity is larger than that of their pure components. To explain the exceptional phenomenon on the mixtures relative permittivity, a systematical investigation about the molecular clusters $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ as well as their cluster radii have been given using DFT calculations. Comparing the cluster radii of the binary clusters $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ with that of the pure clusters $(\text{DMSO})_m$ and $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$, one can find that the results have given a reasonable explanation of the exceptional phenomenon on the imaginary part ϵ'' of the mixtures relative permittivity.

Keywords: DMSO; Ethanol; Relative permittivity; Molecular clusters

1 引言

近年来, 微波加热逐渐代替传统加热几乎渗透到了人类工作生活的各个领域^[1-3], 如微波辅助化学反应、微波干燥以及食品的杀菌灭虫等等. 微

波对物质的相互作用体现在物质对微波的吸收与反射, 即物质的介电性质. 因此, 从实验测量和理论模拟两方面研究物质介电性质对研究微波对物质相互作用是至关重要的.

为了进一步扩大微波的应用领域, 越来越

收稿日期: 2017-02-15

基金项目: 国家重点基础研究发展“973 计划”(2013CB328900, 2013CB328905)

作者简介: 武志燕(1988-), 女, 河南省安阳市, 博士, 主要研究领域为微波化学.

通讯作者: 黄卡玛. E-mail: kmhuang@scu.edu.cn

的科研工作者开始对有机溶液的介电性质进行了研究. 杨晓庆等人^[4]测量二甲基亚砜(DMSO)与水混合溶液的相对介电常数, 并发现在某些浓度下混合溶液的相对介电常数虚部大于其任一组分相对介电常数虚部的特异现象. 紧接着, 贾国柱等人^[5]测量 N,N-二甲基甲酰胺(DMF)与水混合溶液的相对介电常数, 同样发现了相似的特异现象. 他们推测出现这种特异现象的原因是溶液混合后所产生的高频摩擦项引起的. Khirade 等人^[6]分别对 DMSO 与乙醇、乙二醇乙醚、丙醇二元混合溶液的静态介电常数和弛豫时间进行了测量. 但到目前为止, 还没有文献报道混合溶液的介电常数出现特异性的微观成因. Bertoluzza 等人^[7]曾报道了 DMSO-water 的拉曼和红外光谱, 并将谱图的变化与混合溶液中的团簇结构联系起来. 对于谱线的解释正好与 DMSO 在浓度较高时破坏水分子团簇结构, 在浓度较低时有加强作用的能力相一致. 由此, 我们尝试用分子团簇来解释混合溶液相对介电常数出现特异现象的微观成因.

本文以 DMSO-乙醇混合溶液作为研究对象, 从实验和理论两方面入手来探究微波与物质之间的相互作用机理. 首先, 先通过矢量网络分析仪测量出 DMSO 与乙醇在 20 °C 下及不同浓度下的相对介电常数. 其次, 本文基于密度泛函理论对 DMSO-乙醇混合分子团簇结构进行了研究. 最后, 从分子团簇的角度对 DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数虚部出现特异现象进行了解释.

2 实验与理论方法

实验中所用到的 DMSO(99.5%, 分析纯)和乙醇(99.5%, 分析纯)溶剂全部购买于成都科龙化工试剂厂, 并未进一步进行提纯. DMSO-乙醇混合溶液的相对介电常数是用矢量网络分析仪(ZVA50)和一个高灵敏探头(DAKS-3.5)测量得到的, 测量系统如图 1 所示. 测量系统是通过空气、标准短接电路以及 20 °C 去离子水进行校准的. 每一组样品测量至少四次, 并求平均值.

基于密度泛函理论, 对 DMSO-乙醇分子团簇 $((\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n, m+n \leq 4)$ 的团簇结构进行了研究. 借助 ABCluster 软件^[8]的人工蜂群算法搜索得到了最初的团簇结构. 随后, 采用密度泛函理论中的 M06-2X/6-311G(d,p)方法^[9], 在 Gaussian 03 软件包^[10]中对所预测得到的各个尺寸的团簇的备选低能结构进行了进一步几何优化.

最后通过 Multiwfn 程序^[11]计算了各个尺寸团簇中最稳定团簇的团簇半径.

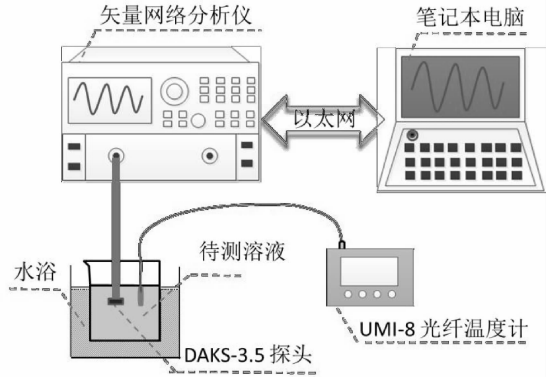


图 1 测量系统图

Fig. 1 The schematic of the experimental system

3 结果与讨论

根据图 1 所示的实验系统, 本文测量了在 20 °C 时不同体积浓度 $V(\text{DMSO})\%$ 下 DMSO-乙醇混合溶液的相对介电常数, 并将混合溶液在 2.45 GHz 时的相对介电常数随体积浓度 $V(\text{DMSO})\%$ 的变化曲线绘于图 2 中. 从图 2 中看到, 在某些浓度下, DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数的虚部 ϵ'' 出现了大于其任一组分相对介电常数虚部 ϵ'' 的特异现象. 此外, 为了验证本文实验装置的准确性, 本文测量了温度在 20 °C 的乙醇溶剂在频率为 0.2~10 GHz 的相对介电常数曲线, 曲线绘于图 3 中. 同时, 以对比项的形式将之前文献中报道的结果^[12, 13]也绘于图 3 中. 通过曲线对比发现, 使用本文所介绍的测量装置所测量得到的相对介电常数曲线与之前文献中报道的曲线^[12, 13]符合一致. 由此可以证明本文测量得到的 DMSO-乙醇混合溶液的相对介电常数是可信的.

基于密度泛函理论, 我们对 DMSO-乙醇混合分子团簇结构进行了研究, 并计算了相应分子团簇的团簇半径. 图 4 给出了各个尺寸团簇的最稳定结构, 并相应的给出了每个分子团簇的团簇半径. 为验证本文中所给出的团簇结构的正确性, 我们将之与文献中所报道的团簇结构进行了对比. 对比结果显示: 本文中所得到的较小的团簇结构与已报道的结构是一致的, 如 $(\text{DMSO})_2$ ^[14]、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_2$ ^[15]、 $(\text{DMSO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ^[16] 等. 由此可推出, 本文中所给出的其他尺寸的团簇结构也是可信的.

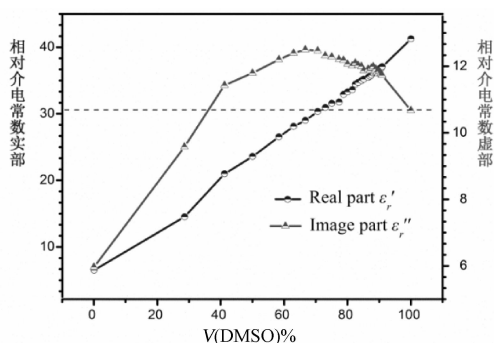


图2 DMSO-乙醇混合溶液在 2.45 GHz 和 20 °C 下的相对介电常数曲线,蓝色与红色曲线分别是混合溶液介电常数的实部 ϵ'_r 和虚部 ϵ''_r 。

Fig. 2 The relative permittivity of DMSO-ethanol mixtures at 2.45 GHz and at 20 °C as a function of the volume fraction of pyridine V (DMSO)%. The blue and red curves represent the real part ϵ'_r and the imaginary part ϵ''_r , respectively.

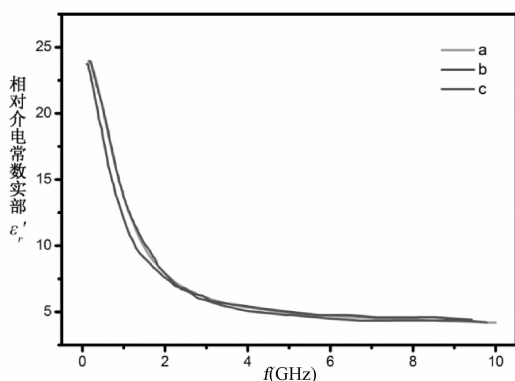


图3 在 20 °C 下,乙醇溶剂相对介电常数的实部随频率 f (GHz) 的变化曲线,其中 a 代表本文在 20 °C 下测量得到的结果, b 代表前人报道的在 25 °C 下的结果^[12], c 代表前人报道的在 20 °C 下的结果^[13]。

Fig. 3 The real part ϵ'_r of pure solutions permittivity as a function of the frequency f (GHz), (a) our work at 20 °C, (b) previous work at 25 °C in Ref. [12], (c) previous work at 20 °C in Ref. [13].

从图2中看出, DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数的实部随着体积浓度 $V(\text{DMSO})\%$ 的增大而逐渐增大, 而其虚部随体积浓度 $V(\text{DMSO})\%$ 的增大出现了先增大后减小的变化趋势。尤其是, 在某些浓度下, DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数虚部出现了大于其任一组分相对介电常数虚部的特异现象。混合溶液介电常数的虚部体现了体系弛豫过程中能量耗散, 能量耗散的多少与混合溶液中分子团簇的一些性质有关, 如分子团簇半径, 分子运动速度等。若团簇半径越大, 那么弛豫

过程中的能量耗散就越多。为解释该特异现象, 本文基于密度泛函理论对 $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ($m+n \leq 4$) 团簇结构进行了研究, 并给出了相应分子团簇的团簇半径。从图4中发现: 在组成分子团簇的分子个数一致的情况下, 多数二元团簇的团簇半径要大于乙醇团簇和 DMSO 团簇。较大的分子团簇半径会在体系的弛豫过程中产生更多的能量耗散, 进而引起体系介电常数的虚部增大。由此我们可以得出结论: 在 DMSO 溶液与乙醇溶液混合之后会产生一些半径较大的二元团簇, 这些团簇的存在可能是引起 DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数虚部出现特异性的微观因素。

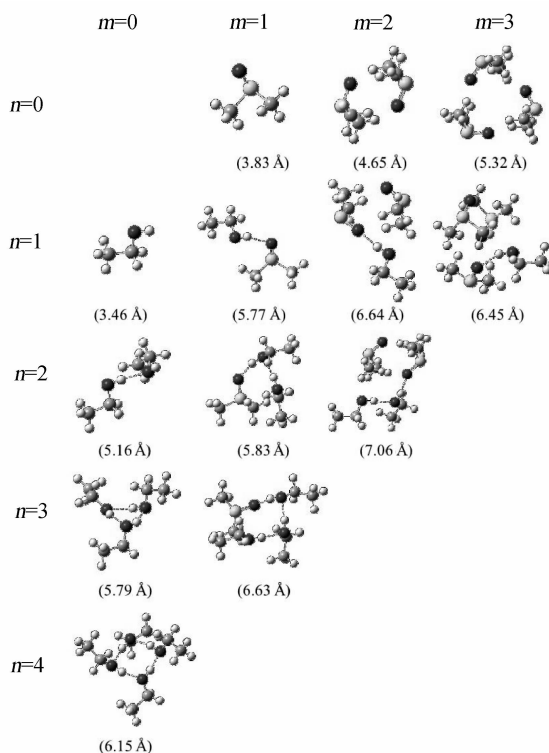


图4 $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ($m+n \leq 4$) 团簇结构, 其中 m 与 n 分别代表 DMSO 与乙醇的分子个数, 括号里面的代表对应团簇的团簇半径。

Fig. 4 Structures of $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ($m+n \leq 4$) molecular clusters along with its cluster radii

4 结论

我们通过实验测量了 DMSO-乙醇混合体系的相对介电常数, 结果显示在某些浓度下混合溶液相对介电常数的虚部大于其任一组分的相对介电常数虚部的特异现象。同时, 基于密度泛函理论对 $(\text{DMSO})_m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})_n$ ($m+n \leq 4$) 团簇的结构及团簇半径进行了系统研究。由于介电常数的虚部

的变化与分子团簇的团簇半径有着直接联系,本文对所得到的分子团簇的团簇半径进行了对比分析,并推测某些具有较大团簇半径的团簇的存在可能是引起 DMSO-乙醇混合溶液相对介电常数特异性的微观因素。

参考文献:

- [1] Metaxas A C, Meredith R J. Industrial microwave heating [M]. Cambridge: University of Cambridge, 1988.
- [2] Grant E H, Halstead B S J. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating [J]. Chem Soc Rev, 1998, 27: 213.
- [3] Zhao T, Hou C, Zhang H, *et al.* Electromagnetic wave absorbing properties of amorphous carbon nanotubes [J]. Sci Rep-UK, 2014, 4:5619.
- [4] 杨晓庆,黄卡玛,贾国柱. 二甲基亚砷-水混合溶液的等效介电常数特异性研究 [J]. 化学学报, 2008, 66: 1107.
- [5] 贾国柱,黄卡玛,杨晓庆,等. DMF 水溶液的等效介电常数特异性 [J]. 物理化学学报, 2009, 25: 1906.
- [6] Khirade P W, Chaudhari A, Shinde J B, *et al.* Static dielectric constant and relaxation time measurements on binary mixtures of dimethyl sulfoxide with ethanol, 2-ethoxyethanol, and propan-1-ol at 293, 303, 313, and 323 K [J]. J Chem Eng Data, 1999, 44: 879.
- [7] Bertoluzza A, Bonora S, Battaglia M A, *et al.* Raman and infrared study on the effects of dimethylsulphoxide (DMSO) on water structure [J]. J Raman Spectrosc, 1979, 8: 231.
- [8] Zhang J, Dolg M. ABCCluster: the artificial bee colony algorithm for cluster global optimization [J]. PCCP, 2015, 17: 24173.
- [9] 马登学,夏其英,高志梅. 理论研究不对称团簇(HF-BN₃)_n (n=1-6)的结构和稳定性[J]. 四川大学学报:自然科学版, 2016, 53: 1299
- [10] Frisch M J, Trucks G W, *et al.* GAUSSIAN 03, Revision E. 01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [11] 蒋君好,周辉,蒋启华,等. TPPFe(II)、L-Thr-TPPFe(II)的电子结构特征及其载氧功能模拟[J]. 四川大学报:自然科学版, 2016, 53: 367.
- [12] Sato T, Chiba A, Nozaki R. Dynamical aspects of mixing schemes in ethanol - water mixtures in terms of the excess partial molar activation free energy, enthalpy, and entropy of the dielectric relaxation process [J]. J Chem Phys, 1999, 110: 2508.
- [13] Grant E H, Halstead B S J. Dielectric parameters relevant to microwave dielectric heating [J]. Chem Soc Rev, 1998, 27: 213
- [14] Shikata T, Sugimoto N. Dimeric molecular association of dimethyl sulfoxide in solutions of nonpolar liquids [J]. J Phys Chem A, 2012, 116: 990.
- [15] Tschumper G S, Morokuma K. Gauging the applicability of ONIOM (MO/MO) methods to weak chemical interactions in large systems: hydrogen bonding in alcohol dimers [J]. J Mol Struct-Theochem, 2002, 592: 137.
- [16] Koné M, Illien B, Laurence C, *et al.* Can quantum-mechanical calculations yield reasonable estimates of hydrogen-bonding acceptor strength? The case of hydrogen-bonded complexes of methanol [J]. J Phys Chem A, 2011, 115: 13975.