

سورة الاحقاف



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

سنتز نیتریل و آمید تحت ریزموج در حضور مایعات یونی و انجام واکنش  
آبگیری از ۲-اکتانل در فاز بخار در حضور  $ZrO_2-TiO_2$  اصلاح شده

رساله کارشناسی ارشد شیمی آلی

مهتاب یدالهی

استاد راهنما:

دکتر مهران غیائی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

رساله کارشناسی ارشد شیمی آلی خانم مهتاب یدالهی  
تحت عنوان

**سنتز نیتریل و آمید تحت ریزموج در حضور مایعات یونی و انجام واکنش آب  
گیری از ۲-اکتانل در فاز بخار در حضور کاتا لیزور  $ZrO_2-TiO_2$  اصلاح شده**

در تاریخ ۱۳۸۸/۱/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

۱- استاد راهنمای رساله (رئیس هیأت داوران) دکتر مهران غیاثی

۲- استاد مشاور دکتر شادپور ملک پور

۳- استاد داور دکتر سید محمد قریشی

۴- استاد داور دکتر امیر عبدالملکی

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده دکتر بیژن نجفی

## تقدیر و تشکر

سپاس فراوان خدای مهربان را که توفیق فراگیری و کسب علم را به زندگی ام هدیه نمود. اکنون که به لطف و یاری پروردگار دوره دکتری را به پایان رسانده ام، بر خود لازم می دانم از کلیه افرادی که مرا در این راه یاری کرده اند تشکر و قدر دانی نمایم.

نخست به استاد خوش فکر، منعطف، مهربان و گرانقدرم جناب آقای دکتر مهران غیاثی که همواره از راهنمایی های ارزنده ایشان و محبت های صمیمانه ایشان بهره مند بودم مراتب سپاس و قدردانی خود را تقدیم می نمایم. افتخارم این است که دانشجوی ایشان بوده و هستم و تا آخر عمر خود را مدیون محبت های ایشان می دانم.

از اساتید بزرگواری که به عنوان داور مطالعه دقیق پایان نامه را به عهده داشته اند، صمیمانه تشکر می کنم.

به پدر و مادر عزیزم که تا ابد وامدار محبتشان هستم و همچنین خواهر و برادر عزیزم صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم می کنم.

از همه دوستان عزیزم که در طول تحصیل در مقطع کارشناسی ارشد در محضرشان بودم و کمک های فراوانی به من نمودند، کمال تشکر را دارم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات  
و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این رساله متعلق  
به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به

پدر و مادر عزیز

و مهربانم

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست مطالب	هشت
چکیده	۱
<b>فصل اول:</b>	
<b>بخش اول</b>	
۱-۱- تئوری ریزموج	۲
۱-۱-۱- نگرش مولکولی به جذب انرژی تابش الکترومغناطیس	۷
۱-۱-۲- عمق نفوذ ریزموج	۹
۱-۱-۳- اثر دما روی ضریب اتلاف	۱۰
۱-۱-۴- دستگاه ریزموج حرارتی	۱۱
۱-۱-۵- کاربرد تابش ریزموج در واکنش های آلی	۱۱
۱-۱-۵-الف- واکنش های آلی تحت ریزموج در مجاورت حلال	۱۲
۱-۱-۵-ب- واکنش های آلی در غیاب حلال و تحت ریزموج	۱۳
۲-۱- مقدمه ای در مورد مایعات یونی	۱۴
۱-۲-۱- مزایای استفاده از مایعات یونی	۱۷
۲-۲-۱- انواع مایعات یونی	۱۸
۳-۲-۱- جانشینی دو گانه آنیونی	۱۹
۴-۲-۱- خالص سازی مایعات یونی	۲۰
۲-۱- ناخالصی های ناشی از حضور هالیدها	۲۲
۲-۱- تهیه $[EMIM][BF_4]$ و $[BMIM][(CF_3SO_2)_2N]$	۲۲
۲-۱-۷-الف- $[BMIM][(CF_3SO_2)_2N]$	۲۲
۲-۱-۷-ب- تهیه $[ETMI][BF_4]$	۲۳
۲-۱-۸- واکنش های آلی تحت تابش ریزموج در حضور مایعات یونی	۲۳
۳-۱- نیتریلها	۲۴
۳-۱-۱- مقدمه ای بر نیتریلها	۲۴
۳-۱-۲- فرایندهای تولید نیتریل	۲۵
۳-۱-۲-الف- سنتز کولب	۲۵
۳-۱-۲-ب- واکنش سند مایر	۲۶
۳-۱-۲-ج- نوآرایی بیکمن	۲۶

- ۲۷ ..... ۱-۳-۲-ه- واکنش‌های اکسایش
- ۲۸ ..... ۱-۴- نوآرایی بیکمن در اکسیمها
- بخش دوم**
- ۲۹ ..... ۱-۵- کاتالیزورهای شیمیایی
- ۳۰ ..... ۱-۶- تاریخچه کاتالیزور
- ۳۱ ..... ۱-۷- دسته بندی کاتالیزورها
- ۳۱ ..... ۱-۸- مراحل انتخاب و بهینه کردن یک کاتالیزور برای واکنش مورد نظر
- ۳۲ ..... ۱-۹- ویژگی کاتالیزورهای ناهمگن
- ۳۲ ..... ۱-۹-۱- فعالیت
- ۳۳ ..... ۱-۹-۲- گزینش پذیری
- ۳۳ ..... ۱-۹-۳- پایداری
- ۳۵ ..... ۱-۱۰- مکانیزم پدیده سطحی
- ۳۵ ..... ۱-۱۱- پدیده جذب سطح
- ۳۶ ..... ۱-۱۱-۱- شناسایی جذب شیمیایی و جذب فیزیکی
- ۳۷ ..... ۱-۱۱-۲- انواع جذب شیمیایی
- ۳۷ ..... ۱-۱۱-۳- ایزوترم های جذب سطحی
- ۳۸ ..... ۱-۱۲- تهیه کاتالیزورهای جامد
- ۳۸ ..... ۱-۱۲-۱- ترکیبات لازم برای تهیه کاتالیزور
- ۳۸ ..... ۱-۱۲-۱- الف- پایه‌ی کاتالیزور
- ۴۰ ..... ۱-۱۲-۱- ب- بهبود دهنده ها
- ۴۰ ..... ۱-۱۲-۱- ج- نگهدارنده ها
- ۴۰ ..... ۱-۱۲-۲- روشهای تهیه کاتالیزور
- ۴۰ ..... ۱-۱۲-۲- الف- رسوب زایی آبکی
- ۴۱ ..... ۱-۱۲-۲- ب- آغشته سازی
- ۴۲ ..... ۱-۱۲-۲- ج- هم‌رسوبی
- ۴۲ ..... ۱-۱۲-۲- د- گداختن (ترکیب از طریق ذوب کردن)
- ۴۲ ..... ۱-۱۲-۲- ه- مخلوط کردن فیزیکی
- ۴۳ ..... ۱-۱۲-۳- عملیات لازم برای ساخت کاتالیست
- ۴۴ ..... ۱-۱۳- روش های بررسی ساختار کاتالیزور
- ۴۴ ..... ۱-۱۴- مخلوط اکسیدهای فلزی
- ۴۵ ..... ۱-۱۵- تاریخچه‌ی فرایند سل - ژل



- ۴۵ ..... ۱۶-۱- فرآیند سل-ژل
- ۴۶ ..... ۱۷-۱- شیمی فرایند سل-ژل
- ۴۶ ..... ۱-۱۷-۱ سل
- ۴۷ ..... ۲-۱۷-۱ فرایند ژلاسیون و فرایند آبگیری
- ۴۷ ..... ۱۸-۱- پیر سازی، خشک کردن و کلسینه کردن
- ۴۷ ..... ۱۹-۱- اهمیت استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$
- ۴۸ ..... ۲۰-۱- آبگیری از الکلها
- ۴۸ ..... ۲۱-۱- کارهای انجام شده در مورد تهیه ی ۱-اکتن
- ۴۹ ..... ۲۲-۱- اهداف کلی پروژه

### فصل دوم: بخش تجربی

- ۵۰ ..... ۱-۲- تجهیزات و دستگاههای شناسایی
- ۵۲ ..... ۲-۲- تهیه و آماده سازی مواد شیمیایی اولیه
- ۵۶ ..... ۱-۲-۲- مواد شیمیایی
- ۵۴ ..... ۲-۲-۲- خشک کردن تولوئن
- ۵۴ ..... ۳-۲- سنتز مایعات یونی
- ۳-۲- ۱-۳-۲- سنتز مایع یونی، ۱، ۳- دی پروپیل ایمیدازولیم بر مایه بر پایه تری متیل سیلیل ایمیدازول
- ۵۴ ..... و آلکیل هالیدها
- ۵۸ ..... ۲-۳-۲- روش تهیه مایع یونی ۱- بوتیل، ۳- متیل ایمیدازولیم بر مایه
- ۵۵ ..... ۳-۳-۲- سنتز مایع یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3]$  به روش جانشینی- دو گانه
- ۵۵ ..... ۴-۲- روش تهیه اکسیم
- ۵۹ ..... ۵-۲- مشخصات طیفی اکسیم های بدست آمده
- ۵۹ ..... ۱-۵-۲- مشخصات طیفی بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۲-۵-۲- مشخصات طیفی ۴- نیترو بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۳-۵-۲- مشخصات طیفی ۴- کلرو بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۴-۵-۲- مشخصات طیفی ۴- برومو بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۵-۵-۲- مشخصات طیفی ۲، ۶ دی کلرو بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۶-۵-۲- مشخصات طیفی ۲، ۳- دی هیدروکسی بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۷-۵-۲- مشخصات طیفی ۲، ۴- دی هیدروکسی بنزالدهید اکسیم
- ۵۹ ..... ۸-۵-۲- مشخصات طیفی ۳، ۴- دی متوکسی بنزالدهید اکسیم
- ۶۰ ..... ۹-۵-۲- مشخصات طیفی، ۴- N، N- دی متیل بنزالدهید اکسیم
- ۶۰ ..... ۱۰-۵-۲- مشخصات طیفی سالیسالدید اکسیم

- ۶۰ ..... ۲-۵-۱۱- مشخصات طیفی بنزوفنون اکسیم
- ۶۰ ..... ۲-۵-۱۲- مشخصات طیفی استوفنون اکسیم
- ۶۰ ..... ۲-۵-۱۳- مشخصات طیفی لاریل آلدو اکسیم
- ۶۰ ..... ۲-۵-۱۴- مشخصات طیفی سینامالدهید اکسیم
- ۶۰ ..... ۲-۵-۱۵- مشخصات طیفی سیکلو هگزانون اکسیم
- ۶۰ ..... ۲-۶- تهیه نیتریل و آمید تحت ریزموج (روش کلی)
- ۶۲ ..... ۲-۷-۱- مشخصات طیفی نیتریل ها
- ۶۲ ..... ۲-۷-۱-۱- مشخصات طیفی بنزونیتریل
- ۶۲ ..... ۲-۷-۲- مشخصات طیفی ۴-نیتروبنزونیتریل
- ۶۲ ..... ۲-۷-۳- مشخصات طیفی ۴-کلروبنزونیتریل
- ۶۲ ..... ۲-۷-۴- مشخصات طیفی ۴-بروموبنزونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۵- مشخصات طیفی ۲،۳-دی هیدروکسی بنزونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۶- مشخصات طیفی ۲،۴-دی هیدروکسی بنزونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۷- مشخصات طیفی ۳،۴-دی متوکسی بنزونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۸- مشخصات طیفی ۴-(N,N) دی متیل بنزونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۹- مشخصات طیفی سالیسیل نیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۱۰- مشخصات طیفی بنزانیلید
- ۶۳ ..... ۲-۷-۱۱- مشخصات طیفی استامید
- ۶۳ ..... ۲-۷-۱۲- مشخصات طیفی لاریل آلدهید نیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۱۳- مشخصات طیفی سینامونیتریل
- ۶۳ ..... ۲-۷-۱۴- مشخصات طیفی کاپرولاکتام
- ۶۳ ..... ۲-۸- سنتز ۲، ۶ دی کلروبنزونیتریل
- ۶۴ ..... ۲-۹- تهیه مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$
- ۶۴ ..... ۲-۹-۱- تهیه مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  با نسبت مولی  $Zr/Ti = 1$
- ۶۴ ..... ۲-۹-۲- تهیه مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  با نسبت مولی  $Zr/Ti = 1$
- ۶۴ ..... اصلاح شده توسط سورفکتانت
- ۶۵ ..... ۲-۱۰-۱- تهیه  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2$  با نشاندن درصدهای مختلف فسفریک اسید بر روی مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  با نسبت مولی  $Zr/Ti = 1$
- ۶۵ ..... ۲-۱۰-۱-۱- تهیه  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2$  حاوی ۵ درصد وزنی فسفریک اسید
- ۶۵ ..... ۲-۱۰-۱-۲- تهیه  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2$  حاوی ۱۵ درصد وزنی فسفریک اسید
- ۶۵ ..... ۲-۱۰-۱-۳- تهیه  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2$  حاوی ۲۵ درصد وزنی فسفریک اسید

- ۶۶-۱۰-۲-۴- تهیهی  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2$  حاوی ۳۵ درصد وزنی فسفریک اسید.....
- ۶۶-۱۱-۲- تهیهی  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2-surf$  با درصد‌های مختلف فسفریک اسید بر روی مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  با نسبت مولی  $Zr/Ti = 1$  اصلاح شده توسط سورفکتانت.....
- ۶۶-۱۲-۲- اندازه‌گیری مواضع اسیدی مخلوط‌های اکسید فلزی سنتز شده به وسیله‌ی جذب پیریدین.....
- ۶۷-۱۳-۲- مش (دانه بندی) نمودن کاتالیزورهای تهیه شده.....
- ۶۷-۱۴-۲- انجام واکنش آب‌گیری ۲-اکتانل بر روی کاتالیزورهای تهیه شده.....
- ۶۸-۱۴-۲-۱- بهینه‌سازی درصد فسفریک اسید.....
- ۶۸-۱۴-۲-۲- بهینه‌سازی دمای واکنش.....
- ۶۹-۱۴-۲-۳- بررسی تاثیر سرعت تزریق حجمی نمونه بر روی راندمان و گزینش‌پذیری واکنش.....
- ۶۹-۱۴-۲-۴- بررسی تاثیر سرعت گاز حامل.....
- ۶۹-۱۴-۲-۵- قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیزور.....
- ۶۹-۱۴-۲-۶- بررسی فعالیت مخلوط اکسیدهای فلزی  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2-surf$  طی ۸ ساعت واکنش.....

### فصل سوم: نتایج و بحث

- ۷۰-۱-۳- تهیهی مایع یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3^-]$  به روش جانشینی دوگانه آنیونی.....
- ۷۱-۲-۳- بررسی طیفی (FT-IR) مایع یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3^-]$ .....
- ۷۲-۳-۳- مطالعه تهیه ترکیبات نیتریل و آمید تحت ریزموج در حضور مایعات یونی.....
- ۷۲-۱-۳-۳- نحوه سنتز ترکیبات نیتریل و آمید تحت ریزموج در حضور مایعات یونی.....
- ۷۳-۴-۳- شرایط بهینه در سنتز ترکیبات نیتریل و آمید.....
- ۷۳-۱-۴-۳- بهینه سازی مقدار و نوع مایع یونی در سنتز تهیه ترکیبات نیتریل.....
- ۷۴-۲-۴-۳- بهینه سازی زمان انجام واکنش در تهیهی ترکیبات نیتریل و آمید.....
- ۷۵-۵-۳- بررسی تهیه سالیسیل نیتریل در شرایط مختلف.....
- ۷۶-۶-۳- بررسی و تعیین ساختار ترکیب‌های بدست آمده.....
- ۷۶-۷-۳- بررسی طیفی ترکیب‌های نیتریل و آمید.....
- ۸۴-۸-۳- آب‌گیری از ۲-اکتانل در فاز بخار در حضور مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  اصلاح شده.....
- ۸۴-۱-۸-۳- بررسی طیف XRD مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$ .....
- ۸۶-۲-۸-۳- بررسی طیف‌های FT-IR بستر و کاتالیزورهای بهینه.....
- ۸۷-۳-۸-۳- بررسی مواضع اسید لوئیس به وسیله‌ی جذب و واجذب پیریدین.....
- ۸۸-۴-۸-۳- بررسی مواضع اسید لوئیس به وسیله‌ی جذب و واجذب آمونیاک.....
- ۹۱-۵-۸-۳- تعیین میزان سطح مؤثر کاتالیزور.....

- ۹۲ .....۳-۹- بررسی واکنش آب‌گیری از ۲-کتانل
- ۹۲ .....۳-۹-۱- بهینه‌سازی درصد وزنی فسفریک اسید
- ۹۳ .....۳-۹-۲- بهینه‌سازی دما
- ۹۴ .....۳-۹-۳- بهینه‌سازی سرعت تزریق حجمی
- ۹۵ .....۳-۹-۴- بهینه‌سازی سرعت جریان گاز حامل
- ۹۵ .....۳-۹-۵- قابلیت استفاده‌ی مجدد از کاتالیزور
- ۹۶ .....۳-۱۰- نتیجه‌گیری
- ۹۷ .....مراجع

## چکیده

در این پروژه، روشی ساده برای سنتز آمیدها و نیتریل‌ها با استفاده از آلدوکسیم‌ها و کتوکسیم‌ها در حضور مایع-یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3]$  تحت ریزموج شرح داده شده است. در ابتدا مایع یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3]$  به روش جانشینی دوگانه‌ی آنیونی سنتز شد و بعد واکنش سنتز نیتریل و آمید توسط این مایع یونی در ریزموج انجام شد. روشی که به کار رفته است به این صورت است که در ابتدایک نوع از آلدوکسیم‌ها یا کتوکسیم‌ها با پارا تولوئن سولفونیک اسید (به عنوان کاتالیزور) و مایع یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3]$  را مخلوط کرده و واکنش به مدت ۱۰ ثانیه تحت تابش ریزموج با توان ۵۰۰ وات قرار گرفت. و در نهایت نیتریل‌ها و آمیدها با راندمان عالی تولید شدند. به عنوان مثال سالیسالدید اکسیم و ۳،۴-دی‌متوکسی بنزالدهید اکسیم با مایعات یونی  $[BMIM][C_{12}H_{25}SO_3]$ ،  $[PPIM]Br$  و  $[BMIM]Br$  تحت تابش ریزموج قرار داده شدند و سالیسیل‌نیتریل و ۳ و ۴-دی‌متوکسی‌بنزونیتریل با بهره‌ی ۴۴ تا ۹۹ درصد تهیه شدند. سنتز سالیسیل‌نیتریل بدون استفاده از کاتالیزور پارا تولوئن سولفونیک اسید منجر به تولید درصد کمی از این نیتریل (حدود ۲۰ درصد) شد که این راندمان نشان‌دهنده‌ی خواص کاتالیزوری پارا تولوئن سولفونیک اسید در این واکنش می‌باشد. نیتریل‌ها و آمیدهای به دست آمده توسط تکنیک FTIR شناسایی شدند.

مخلوط اکسیدهای فلزی  $ZrO_2-TiO_2$  با نسبت مولی  $Zr/Ti=1$  با استفاده از سورفاکتانت و بدون استفاده از سورفاکتانت، با روش سل-ژل تهیه شد. کاتالیزورهایی با درصدهای مختلف  $H_3PO_4$  (۳۵-۰ درصد)، با استفاده از این مخلوط اکسیدهای فلزی تهیه شدند و از این کاتالیزورها در واکنش آب‌گیری از ۲-اکتانل، استفاده شد. شناخت ساختار این بسترها توسط روش‌های مختلفی مانند اندازه‌گیری جذب  $N_2$ ، طیف سنجی IR، جذب-واجذب پیریدین و پراش پرتو ایکس انجام گرفت. فعالیت کاتالیزوری بالا همراه با گزینش پذیری خوب برای آب‌گیری از ۲-اکتانل، با کاتالیزور  $H_3PO_4/ZrO_2-surf$  با ۱۵ درصد وزنی فسفریک اسید در دمای  $350^\circ C$  به دست آمد.

**کلید واژه‌ها:** نیتریل، آمید، آلدوکسیم، کتوکسیم، مایع‌یونی،  $[C_{12}H_{25}SO_3][BMIM]$ ،  $[BMIM]Br$ ،  $[PPIM]Br$ ، پارا تولوئن سولفونیک اسید، FTIR،  $H_3PO_4/ZrO_2-TiO_2-surf$ ، ۲-اکتانل، ۱-اکتن.

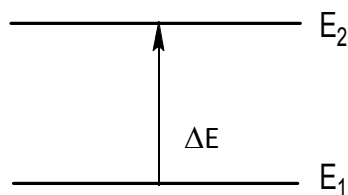
## فصل اول

### مقدمه

# بخش اول

## ۱-۱- تئوری ریز موج

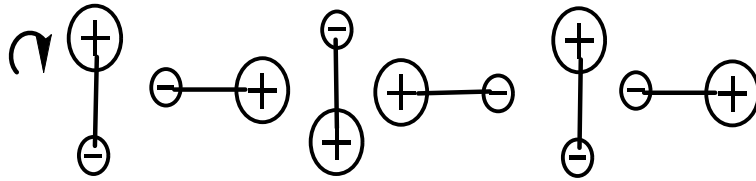
به طور کلی هر مولکول در فضا می‌تواند دارای انواع مختلف انرژی باشد. انرژی چرخشی که از چرخش کل مولکول حول مرکز ثقل ناشی می‌شود، انرژی ارتعاشی که از جابجایی تناوبی اتمها در مواضع تعادلشان به وجود می‌آید و انواع دیگر انرژی. براساس نظریه پلانک، هر یک از این انرژی‌ها دارای حرکات کوانتایی بوده و مولکول می‌تواند در ترازهای متفاوتی از انرژی چرخشی و ارتعاشی حرکت کند و تنها با یک جهش ناگهانی از یک تراز به تراز دیگر می‌رود. شکل (۱-۱)



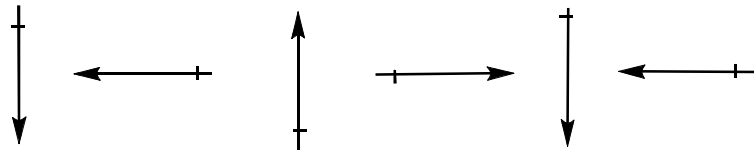
شکل (۱-۱): شمایی از یک مدل فرضی برای دو لایه انرژی  $E_1$ ,  $E_2$

مولکول‌ها در حالت گازی آزادی چرخش حول مرکز ثقل دارند. اگر مولکول دارای ممان دو قطبی دائمی باشد، مقدار این ممان دو قطبی در یک راستای مخصوص نوسان می‌کند (مثلاً راستای عمود بر کاغذ). این نوسان را در شکل (۲-۱) نشان داده شده است. به علت وجود همین دو قطبی دائمی و نوسان کننده، مولکول می‌تواند تحت تاثیر میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی قرار گیرد و از تراز انرژی چرخشی پایین ( $E_1$ ) به تراز انرژی بالاتر ( $E_2$ ) منتقل شود. مطالعات نشان می‌دهد که فرکانس انرژی انتقال در ناحیه‌ی ریزموج تابش الکترومغناطیسی قرار دارد و در اثر جذب این انرژی است، که طیف ریزموج تولید می‌شود.

جهت چرخش

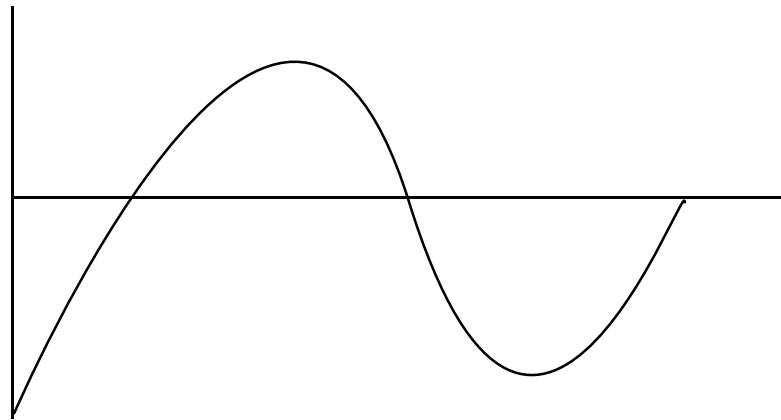


جهت دو قطبی



مولفه‌ی عمودی دو

قطبی



شکل (۲-۱): چرخش یک مولکول دو اتمی و نوسان دو قطبی در راستای عمود بر کاغذ

انرژی ترازهای چرخشی، از رابطه زیر (۱-۱) محاسبه می‌شود:

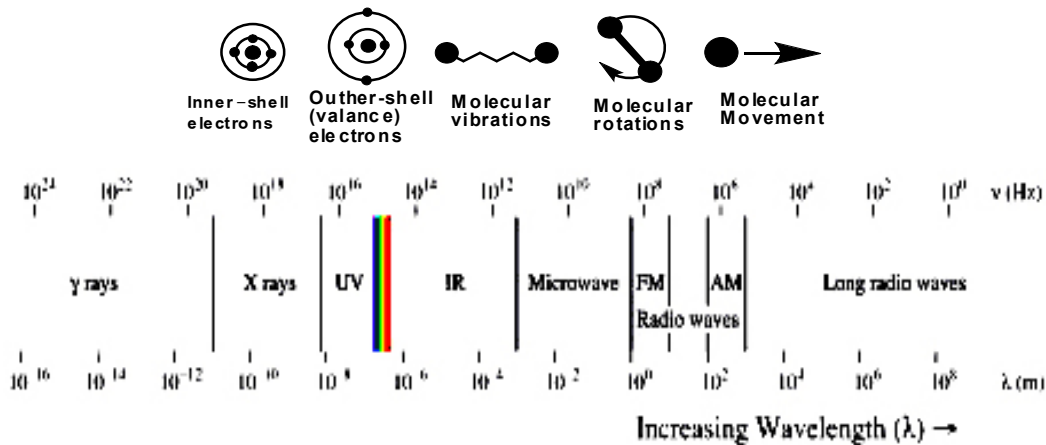
$$E_j = \frac{h^2}{8I\pi^2} j(j+1) \quad j: 1,2,3,\dots \quad (1-1)$$

$2I$ : ثابت پلانک

$I$ : ممان اینرسی

$j$ : عدد کوانتایی چرخشی

ز محدود به مقادیر ۲، ۱، ۰ و... می‌باشد و از حل معادله شرودینگر ناشی می‌شود. این اعداد به هیچ وجه اختیاری نیستند [۱]. طیف ریزموج یک مولکول از حرکت چرخشی آزاد و مستقل دو قطبی دائمی ناشی می‌شود. به طور کلی مولکول در فاز جامد و مایع به طور مستقل انرژی آزاد چرخشی ندارد. پس نمی‌توان چرخشی هم برای آن در نظر گرفت. به همین دلیل طیف ریزموج آن رانمی‌توان تفسیر کرد [۲]. اما مولکول در فاز گازی انرژی چرخشی دارد. اکنون این سوال مطرح می‌شود که اثر تابش ریزموج روی مولکولی که در فاز مایع یا جامد قرار دارد به چه صورت است؟ این مسئله را می‌توانیم به صورت میکروسکوپی مورد بحث و بررسی قرار دهیم [۳]. شکل (۳-۱)، شمایی از طیف الکترومغناطیسی است.



شکل (۳-۱): طیف الکترومغناطیسی

یک خازن متصل به جریان متناوب، میدانی شبیه میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی تولید می‌کند. بنابراین بررسی اثر این میدان روی مواد، مانند بررسی اثر میدان الکتریکی تابش الکترومغناطیسی است. مقدار بار الکتریکی ذخیره شده در هر لحظه روی صفحات خازن در حلاله از رابطه زیر (۲-۱) محاسبه می‌شود. شکل (۴-۱) شمایی از این قضیه است.

$$Q = C_0 V = C_0 V_0 \sin \omega t \quad (۲-۱)$$

$C_0$ : ظرفیت خازن در حلاله

$V_0$ : ولتاژ حداکثر بین صفحات خازن در زمان  $t$

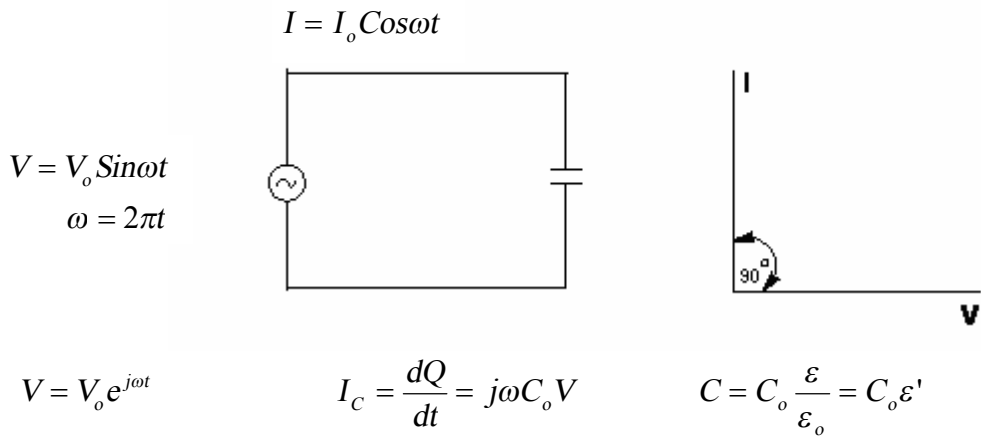
$V$ : ولتاژ ایجاد شده، بین صفحات خازن در زمان  $t$

$\omega$ : فرکانس میدان

شدت جریان مورد نیاز برای باردار کردن صفحات خازن در هر لحظه از رابطه‌ی زیر (۳-۱) محاسبه می‌شود.



$$\frac{dQ}{dC} = I_o C \sin \omega t \tag{۳-۱}$$

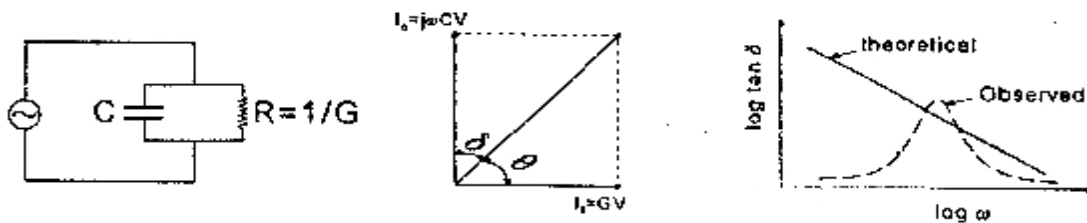


شکل (۳-۱): مدل الکتریکی یک خازن ایده آل

در شکل بالا نشان داده می شود که جریان نسبت به ولتاژ، ۹۰ درجه تأخیر فاز دارد. اگر بین صفحات خازن به جای خلاء یک محیط مادی قرار بگیرد، خازن ظرفیت خود را از  $C_o$  به  $C = C_o \epsilon'$  افزایش می دهد.

$\epsilon'$ : ثابت دی الکتریک یا نفوذ پذیری حقیقی<sup>۱</sup>

این ثابت، تابعی از فرکانس و دما می باشد. ماده ی دی الکتریک می تواند هادی جریان باشد، در این حالت علاوه بر جریان بارداری یک جریان اتلافی<sup>۲</sup> نسبت به ولتاژ اعمال شده وجود خواهد داشت. در این صورت تأخیر فاز جریان کل مدار نسبت به اختلاف پتانسیل کوچکتر از ۹۰ درجه می شود ( $\theta < 90$ ). این اختلاف زاویه بین  $\theta$  و ۹۰ درجه را با  $\delta$  نشان می دهند. تانژانت  $\delta$  را تانژانت اتلافی<sup>۳</sup> می نامند که آن را با  $I_L/I_C$  مشخص می کنند.  $I_C$  و  $I_L$  به ترتیب جریان اتلافی و جریان بارداری است. این نسبت توانایی یک ماده (جامد یا مایع) در تبدیل انرژی الکترومغناطیس به سایر شکل های انرژی را نشان می دهد. مقدار تانژانت  $\delta$  در شکل (۵-۱) تابعی از فرکانس است.



۱- Real Permittivity  
 ۲-loss current  
 ۳-Dissipation factor

شکل (۵-۱): مدار الکتریکی خازن اتلافی

رابطه‌ی زیر (۴-۱) به طور مستقیم از  $\epsilon''$  و  $\epsilon'$  نتیجه می‌شود:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (۴-۱)$$

$\epsilon''$ : ضریب اتلاف دی الکتریک

$\epsilon'$ : گذردهی حقیقی دی الکتریک

سرعت تبدیل انرژی الکتریکی به انرژی گرمایی به جمله‌ی موهومی ( $\epsilon''$ ) رابطه‌ی زیر (۵-۱) بستگی دارد. در نهایت، جذب انرژی الکترومغناطیس به جمله‌ی ( $\epsilon'$ )، دی الکتریک مختلط بستگی دارد. مقدار تانژانت  $\delta$  در شکل (۵-۱) به صورت تابعی از فرکانس نمایش داده شده است و ملاحظه می‌شود که نمودار نظری با نمودار تجربی متفاوت است که علت آن مربوط به این است که عبارت مربوط به هدایت ( $\tan \delta$ ) لزوماً از مهاجرت بارها ناشی نمی‌شود بلکه می‌تواند بیانگر هر گونه فرایند دیگر انرژی باشد. برای منظور کردن اثر سایر فرایندها در جریان اتلافی یک گذردهی مختلط<sup>۱</sup> به صورت زیر برای مدار تعریف می‌کنند رابطه‌ی (۵-۱). برای محاسبه  $\epsilon''$  از روی  $\epsilon'$ ، مقدار  $\epsilon'$  در تمام فرکانس‌ها باید معلوم باشد [۴].

$$\epsilon^* = \epsilon' - \sqrt{-1\epsilon''} \quad (۵-۱)$$

$\epsilon'$ : گذردهی حقیقی دی الکتریک

$\epsilon''$ : ضریب اتلاف دی الکتریک

$\epsilon^*$ : توانایی ماده در تبدیل انرژی گرمایی

جدول (۱-۱) ثابت دی الکتریک و ضریب اتلافی دی الکتریک تعدادی از مواد [۵] را در یک فرکانس خاص نشان می‌دهد. در این جدول مشاهده می‌شود که این دو کمیت هیچ رابطه‌ی باهم ندارند. این نظریه‌ی کسانی را که فکر می‌کنند هرچه دی الکتریک ماده بیشتر باشد حتماً ضریب اتلافی آن هم بالا است و در نتیجه ریزموج را بهتر جذب می‌کند را نقض می‌کند. تاکنون برهمکنش یک ماده با امواج الکترومغناطیس به طور تئوری و تجربی، بدون در نظر گرفتن ساختار ماده، مورد بررسی قرار گرفت. معلوم شد که ماده می‌تواند مقداری از جریان مدار را هدر دهد. اما هیچ اشاره‌ای به ساختار مولکول و مکانیسم جذب و اتلاف انرژی نشد.

جدول (۱-۱): ثابت دی الکتریک و ضریب اتلافی مواد مختلف در فرکانس ۳GHz و دمای ۲۵ درجه‌ی سانتی‌گراد [۵]

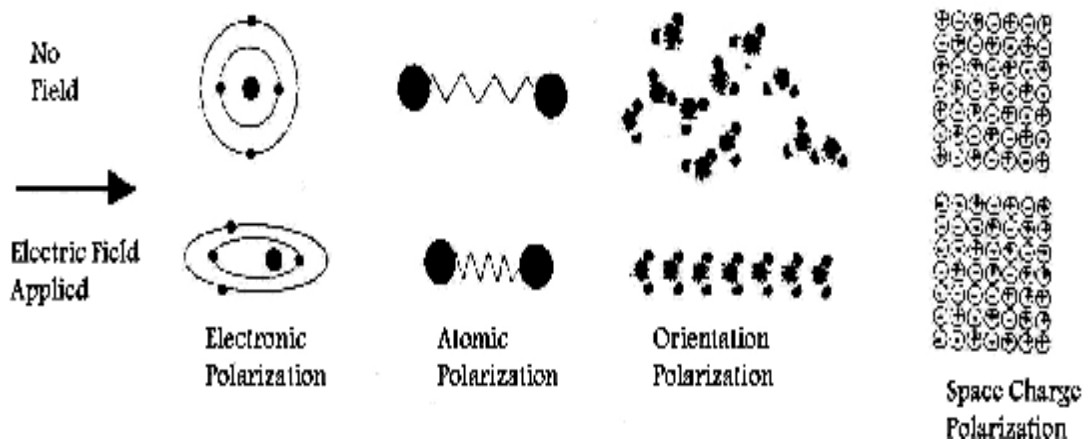
material	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\text{tang } \delta \times 10^4$
Ice	3.2	0.00288	9
Water(RT)	79.7	12.0419	1570
CH <sub>3</sub> OH	23.9	15.295	6500
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	6.5	1.625	2500
n- propanol	3.7	2.479	6700
Ethylene glycol	12.0	12	10,000
Heptane	1.9	0.00019	1
monochlorobiphenyl	2.75	0.28325	1030
Trichlorobiphenyl	2.72	0.1088	400
CCl <sub>4</sub>	2.2	0.00088	4
CaTiO <sub>3</sub>	163.0	0.3749	23
Selenium (polycrystalline)	10.4	1.6016	1540
Aqueous NaCl 0.1 Mol.Lit <sup>-1</sup>	75.5	18.12	2600
Aqueous NaCl 0.1 Mol.Lit <sup>-1</sup>	67.0	41.875	6250

### ۱-۱-۱- نگرش مولکولی به جذب انرژی تابش الکترومغناطیس

تمام مواد دی‌الکتریک، انرژی الکتریکی را در خود ذخیره می‌کنند و این پدیده را قطبش<sup>۱</sup> می‌نامند به این معنی که بارهای مثبت و منفی در اثر یک میدان الکتریکی جابجا می‌شوند. قطبش از چهار منبع زیر ناشی می‌شود:

<sup>۱</sup>- polarization

- ۱- قطبش الکترونیکی<sup>۱</sup>: در اثر جابجایی و نوآرایی الکترونها در اطراف هسته ایجاد می شود .
- ۲- قطبش هم جهت شدن<sup>۲</sup>: از جهت گیری دو قطبی دائمی مولکول در اثر میدان الکتریکی بوجود می آید .
- ۳- قطبش اتمی<sup>۳</sup>: از جابجایی نسبی هسته ها که ناشی از توزیع غیریکنواخت بار روی مولکول است به وجود می آید
- ۴- قطبش بارهای اضافی<sup>۴</sup>: زمانی که ماده دارای الکترون آزاد باشد در اثر اعمال میدان الکتریکی نواحی مشخص از ماده، مثبت و منفی می باشند. این قطبش را اثر ماکوس و گنر<sup>۵</sup> می گویند که در فرکانس های پایین اتفاق می افتد [۳]. این چهار قطبش در شکل (۱-۶) مشاهده می شوند.



شکل (۱-۶): مکانیسم قطبش

هرچه  $\epsilon'$  بیشتر باشد نشان دهنده ای این است که انرژی بیشتری در ماده ذخیره می شود. اگر میدان متناوب باشد، جهت قطبش دائماً تغییر می کند، زیرا جهت میدان تغییر می کند. اگر فرکانس بالا باشد، سرعت ایجاد قطبش در موارد ۲ و ۴ از منابع قطبش نسبت به میدان کم می شود و در نتیجه این موارد در قطبش کل مولکول سهمی ندارند. ولی در فرکانس های پایین، مانند فرکانس های رادیویی و ریزموج، موارد ۲ و ۴ از فرایند قطبش بسیار در قطبش مولکول ( $\epsilon'$ ) سهمیم هستند. زیرا سرعت قطبش آن ها با سرعت یا فرکانس میدان هماهنگی دارد. موارد ۱ و ۳ در فرکانس های پایین فعال نیستند. چون سرعت وجود آمدن آنها بسیار سریع است پس نسبت به میدان تقدم فاز پیدا می کنند و نمی توانند سهمی در قطبش کل مولکول داشته باشند [۳] و تأخیر در قطبش نسبت به میدان اعمال شده موجب جذب انرژی الکتریکی می شود.

۱- Electronic polarization  
 ۲- Orientation polarization  
 ۳- Atomic polarization  
 ۴- Space charge polarization  
 ۵- Maxwelf Wagner