

УДК 621.319.2 : 539.196.01

## ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ЛИНЕЙНЫХ ДИПОЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ИНЕРТНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В РАМКАХ БГК-МОДЕЛИ

*Ю. П. Калмыков, В. Н. Секистов*

Методом кинетического уравнения вычислены дисперсия комплексной диэлектрической восприимчивости и автокорреляционная функция дипольного момента системы невзаимодействующих между собой дипольных линейных молекул с использованием модельных интегралов столкновений Бхатнагара — Гросса — Крука (БГК), Гросса, Лоренца и изотермического приближения. Проведен сравнительный анализ указанных моделей с некоторыми другими моделями обобщенной диффузии. Показана эквивалентность моделей Гросса и  $J$ -диффузии Гордона, изотермической и частного случая модели Блино—Константа. Модель БГК применена для описания дальних ИК спектров поглощения HCl и DCl в неполярных растворителях.

**1. Спектры поглощения полярных газов и жидкостей в микроволновом и дальнем инфракрасном (ИК) диапазонах длин волн содержат информацию о вращательном движении молекул [1]. Для того чтобы получить эту информацию о динамике молекул в жидкости из спектра поглощения, необходимо использовать определенную модель молекулярного вращения [2].**

При рассмотрении конкретных моделей молекулярного вращения часто используют предположение о мгновенности соударений молекул [1—3]. Причинами выбора этого предположения являются: а) математическая простота, б) разнообразие случаев, совместимых с предположением о мгновенности соударений, в) несущественное изменение спектра поглощения при переходе к моделям, в которых не вводится предположения о мгновенности соударений [3]. Однако сравнительного анализа моделей мгновенных соударений, а также следствий, к которым приводит использование этого предположения при расчетах спектральных характеристик модельных полярных сред, не проводилось. Для выяснения указанных вопросов целесообразно применить метод кинетического уравнения, так как он позволяет с единых позиций исследовать ряд сходных моделей мгновенных соударений — моделей обобщенной (или свободной) диффузии [2].

Этот класс моделей основывается на картине вращательного движения молекул, которая имеет место в разреженных газах, а именно: предполагается, что вращение молекул прерывается мгновенными упругими столкновениями, которые происходят случайным образом; между столкновениями вращение молекулы считается свободным.

В настоящей работе мы применим развитый в [4] метод решения кинетического уравнения для исследования моделей обобщенной диффузии: БГК, изотермического приближения, Гросса и Лоренца. При этом мы ограничимся для простоты рассмотрением классического ансамбля линейных молекул.

Модель БГК была предложена и изучена применительно к слабо ионизированной плазме [5], а затем — к решению ряда других задач [6], в том числе модель была обобщена на случай многоатомных га-

зов [18]. Но при изучении диэлектрической релаксации в полярных средах эта модель, насколько нам известно, не применялась. (В этом случае были исследованы модели Гросса и изотермического приближения для системы роторов на плоскости [3, 7–9], что не позволяет применять указанные одномерные модели для сопоставления с экспериментом.)

2. Рассмотрим систему одинаковых невзаимодействующих между собой жестких дипольных молекул (далее для краткости именуемых диполями), находящихся во внешнем однородном поле  $\mathbf{E}(t)$ , которое считается малым:  $|\mu \cdot \mathbf{E}| \ll kT$ , где  $\mu$  — вектор дипольного момента молекулы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура. Диполи совершают столкновения со средой, находящейся в термодинамическом равновесии (в интересующем нас случае роль среды играют молекулы неполярного растворителя). Для вычисления отклика такой системы на поле  $\mathbf{E}(t)$  в рамках метода кинетического уравнения требуется решить линеаризованное кинетическое уравнение для функции распределения диполей в фазовом пространстве  $f(p, q, t) = f_0(p, q) + f_1(p, q, t)$ , которое можно представить в виде [4]

$$(\partial f_1 / \partial t) + \{H_0, f_1\} = (f_0 E(t) / kT) \{H_0, \mu_E\} + St(f). \quad (1)$$

Здесь  $f_0 \propto \exp(-H_0/kT)$  — равновесная максвелловская функция распределения, а  $f_1$  — ее малое возмущение полем  $\mathbf{E}(t)$ ,  $H_0(p, q)$  — гамильтониан молекулы в отсутствие поля,  $\{H_0, f\} = (\partial H_0 / \partial p)(\partial f / \partial q) - (\partial H_0 / \partial q)(\partial f / \partial p)$  — классическая скобка Пуассона,  $\mu_E(q)$  — проекция вектора  $\mu$  на направление поля  $\mathbf{E}(t)$ ,  $q$  и  $p$  — совокупность обобщенных координат и импульсов, характеризующих ориентацию и вращение молекулы. Модель среды задается интегралом столкновений  $St(f)$ , который определяет скорость изменения  $f$  вследствие межмолекулярных взаимодействий (столкновений).

Решение уравнения (1) позволяет рассчитать основные функции, характеризующие отклик системы на внешнее электромагнитное поле, а именно: поляризацию [10] —

$$P(t) = N_0 \int \mu_E(q) f(p, q, t) dp dq \quad (2)$$

( $N_0$  — число дипольных молекул в единице объема), комплексную диэлектрическую восприимчивость —

$$\kappa(\omega) = \kappa'(\omega) - i\kappa''(\omega) = P(\omega)/E(\omega) \quad (3)$$

( $P(\omega)$  и  $E(\omega)$  — фурье-компоненты поляризации  $P(t)$  и поля  $\mathbf{E}(t)$ ) и автокорреляционную функцию (АКФ) дипольного момента —

$$C(t) = \langle \mu(0) \mu(t) \rangle / \langle \mu^2(0) \rangle, \quad (4)$$

где  $\mu(t) = \mu(q(t))$ , угловые скобки означают усреднение по равновесному ансамблю. АКФ  $C(t)$  связана с  $\kappa(\omega)$  следующим соотношением [1]:

$$\kappa(\omega) = N_0 \langle \mu_E^2(0) \rangle (kT)^{-1} \left[ 1 - i\omega \int_0^\infty \exp(-i\omega t) C(t) dt \right]. \quad (5)$$

При решении кинетического уравнения (1) целесообразно перейти от канонических переменных  $q$  и  $p$  к эйлеровым углам  $\{\theta, \phi, \psi\}$  и угловой скорости  $\Omega$ . Углы Эйлера определяют ориентацию подвижной системы  $x_1, x_2, x_3$  (жестко связанную с молекулой) относительно неподвижной (лабораторной) системы координат  $X, Y, Z$  (ось  $x_3$  направлена вдоль оси молекулы и  $\mu$ , ось  $Z$  — вдоль вектора напряженности поля  $\mathbf{E}(t)$ ). В этих переменных  $\mu_E = \mu \cos \theta$ ,  $H_0 = I\Omega^2/2$ , где  $I$  — момент инерции диполя,  $\Omega = (\omega_1, \omega_2, 0)$ .

3. Мы рассмотрим четыре модели интеграла столкновений для случая линейных молекул:

(А) модель БГК [5] —

$$St(f) = [n(u, t) \Phi(\Omega, u, t) - f(\Omega, u, t)] \tau^{-1},$$

$$\Phi(\Omega, u, t) = I/[2\pi kT'(u, t)] \exp\{-I[\Omega - g(u, t)]^2/2kT'(u, t)\},$$

$$n(u, t) = \int f(\Omega, u, t) d\Omega, \quad g(u, t) = \frac{1}{n(u, t)} \int \Omega f(\Omega, u, t) d\Omega, \quad (6)$$

$$\frac{2kT'(u, t)}{I} = \frac{1}{n(u, t)} \int \Omega^2 f(\Omega, u, t) d\Omega, \quad u = \{\theta, \varphi\}.$$

Модель БГК формально содержит в себе еще три модели:

(Б) изотермическое приближение, для которого  $St(f)$  можно получить из (6), положив

$$T'(u, t) = T = \text{const}, \quad (7)$$

где  $T$  — температура неполярной среды;

(В) модель Гросса [3] —

$$St(f) = [n(u, t) f_0(\Omega, u) - f(\Omega, u, t)] \tau^{-1}; \quad (8)$$

(Г) модель Лоренца —

$$St(f) = [f_0(\Omega, u) - f(\Omega, u, t)] \tau^{-1}.$$

Все модели получены в предположении, что продолжительность столкновений  $\delta t$  пренебрежимо мала по сравнению с характерными временами движения полярной молекулы — средним тепловым периодом вращения  $\propto (I/2kT)^{1/2}$  и средним временем между столкновениями  $\tau$ ; интервал  $\delta t$  также считается пренебрежимо малым по сравнению с периодом поля  $2\pi/\omega$ . В дальнейшем  $\tau$ , как обычно, считается не зависящим от  $u$  и  $\Omega$ .

Поясним физический смысл моделей. В модели БГК предполагается, что свободное вращение молекулы прерывается мгновенными упругими столкновениями. После столкновения в точке  $(u, t)$  молекула может иметь произвольную угловую скорость  $\Omega$  с вероятностью, пропорциональной локальному максвелловскому распределению  $n(u, t) \times \Phi(\Omega, u, t)$ . Последнее характеризуется плотностью  $n(u, t)$  распределения молекул по ориентациям, «потоком»  $g(u, t)$  угловой скорости  $\Omega$  и локальной температурой  $T'(u, t)$ . Функции  $n(u, t)$ ,  $g(u, t)$  и  $T'(u, t)$  определяются таким образом, чтобы в любой момент времени выполнялись следующие условия [5]:

$$\int St(f) d\Omega = 0, \quad \int I\Omega St(f) d\Omega = 0, \quad \int \frac{I\Omega^2}{2} St(f) d\Omega = 0. \quad (9)$$

В результате столкновений функция распределения диполей в фазовом пространстве  $f$  стремится к равновесному распределению с характерным временем  $\tau$ .

Аналогично интерпретируется и изотермическое приближение. Отличие от общего случая состоит в том, что пренебрегается возмущением температуры полярных молекул, т. е. полагается  $T'(u, t) = T$ . Это допущение приводит к невыполнению последнего условия (9).

В модели Гросса предполагается [3], что в результате столкновения угловая скорость  $\Omega$  может принимать любое значение с вероятностью, пропорциональной распределению Максвелла  $f_0 \propto \exp(-I\Omega^2/2kT)$ . В этой модели выполняется только первое из соотношений (9) [3].

В модели Лоренца, в отличие от предыдущих моделей, предполагается, что в результате столкновений изменяется также и ориентация диполей: молекула может принять с равной вероятностью любую ориентацию. Это обстоятельство приводит к нарушению всех условий (9).

Линеаризованный интеграл столкновений модели БГК принимает вид

$$St(f) = -\frac{f_1}{\tau} + \frac{f_0}{\tau} \left[ v(u, t) + \frac{I}{kT} \Omega \cdot g(u, t) + \sigma(u, t) \left( \frac{I\Omega^2}{2kT} - 1 \right) \right], \quad (10)$$

где  $v(u, t) = \int f_1 d\Omega$ ,  $\sigma(u, t) = -v(u, t) + (I/2kT) \int \Omega^2 f_1 d\Omega$ . Линеаризованные  $St(f)$  для трех остальных моделей содержатся в (10): для изотермической модели  $St(f)$  формально получается из (10), если положить  $\sigma(u, t) = 0$ ; для модели Гросса —  $\sigma(u, t) = 0$  и  $g(u, t) = 0$ ; для модели Лоренца —  $\sigma(u, t) = 0$ ,  $g(u, t) = 0$  и  $v(u, t) = 0$ . Поэтому решение уравнения (1) и вычисление функций отклика (2) — (4) далее будем проводить только для модели БГК: вследствие линейности уравнения (1) его решение содержит в себе, как частные случаи, решения для моделей Лоренца, Гросса и изотермического приближения.

Правая часть уравнения (1) описывает дифференцирование  $f_1$  по времени вдоль невозмущенной (в отсутствие поля) траектории диполя.

Интегрируя (1) по этой траектории и учитывая соотношение  $\{H_0, \mu_E\} = \{d/dt\} \mu_E$  и (10), а также условие адиабатического включения поля —  $E(-\infty) = 0$ , получим

$$\begin{aligned} f_1 = & \frac{\mu f_0}{kT} \int_{-\infty}^t \exp \left( -\frac{t-t'}{\tau} \right) E(t') \frac{d}{dt'} \cos \theta dt' + \frac{f_0}{\tau} \int_{-\infty}^t \exp \left( -\frac{t-t'}{\tau} \right) \times \\ & \times \left[ v(\tilde{u}, t') + \frac{I}{kT} \Omega \cdot g(\tilde{u}, t') + \sigma(\tilde{u}, t') \left( \frac{I\Omega^2}{2kT} - 1 \right) \right] dt'. \end{aligned} \quad (11)$$

При выводе (11) учтено, что на невозмущенных траекториях (которые в (11) и далее отмечены  $\sim$ ) сохраняются кинетические момент и энергия вращения диполя. Невозмущенная траектория имеет следующий вид [11]:

$$\begin{aligned} \cos \theta(\Omega, u, t, t') = & \cos \theta \cos \Omega(t' - t) - \omega_1 \Omega^{-1} \sin \theta \sin \Omega(t' - t), \\ \Omega = & (\omega_1^2 + \omega_2^2)^{1/2}. \end{aligned} \quad (12)$$

Функции  $f_1(\Omega, u, t)$ ,  $v(u, t)$ ,  $g(u, t)$  и  $\sigma(u, t)$  достаточно искать в виде [10]

$$f_1(\Omega, u, t) = f_0(\Omega) [\psi_1(\Omega, t) \cos \theta + \psi_2(\Omega, t) \sin \theta + \dots]; \quad (13)$$

$$v(u, t) = A(t) \cos \theta + \dots; \quad (14)$$

$$g(u, t) = B(t) \sin \theta + \dots; \quad (15)$$

$$\sigma(u, t) = D(t) \cos \theta + \dots \quad (16)$$

(невыписанные члены разложений (13) — (16) вносят в  $P(t)$  нулевой вклад).

С учетом (11) и (13) — (16) ищем поляризацию  $P(t)$  в виде (2). Переставляя порядки интегрирования по  $\{\Omega, u\}$  и  $t'$  и выполняя усреднение по  $u$  и  $\Omega$ , получаем

$$P(t) = \frac{\mu^2 N_0}{kT} \int_{-\infty}^t \exp \left( -\frac{t-t'}{\tau} \right) E(t') \left\langle \cos \theta \frac{d}{dt'} \cos \theta \right\rangle dt' +$$

$$+ \frac{\mu N_0}{\tau} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \left\{ A(t') \langle \cos \theta \cos \theta \rangle - \frac{IB_1(t')}{kT} \left\langle \cos \theta \frac{d}{dt'} \cos \theta \right\rangle + \right. \\ \left. + D(t') \langle (I\Omega^2(2kT)^{-1} - 1) \cos \theta \cos \theta \rangle \right\} dt', \quad (17)$$

где  $\langle (\dots) \rangle = \int (\dots) f_0 du d\Omega$ , а  $B_1(t)$  — проекция  $\mathbf{B}(t)$  на ось  $x_1$ . Для определения функций  $A(t)$ ,  $B_1(t)$  и  $D(t)$  воспользуемся соотношениями (2) и

$$\frac{d}{dt} P(t) = -\mu N_0 \int \omega_1 \sin \theta f_1(\Omega, u, t) du d\Omega = \\ = -\mu N_0 (4\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi g_1(u, t) \sin^2 \theta d\theta d\varphi; \quad (18)$$

$$\frac{d^2}{dt^2} P(t) = -\frac{kT\mu N_0}{2\pi I} \int_0^{2\pi} \int_0^\pi [\sigma(u, t) + \nu(u, t)] \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi + \\ + 2N_0\mu^2 E(t)(3I)^{-1}. \quad (19)$$

При выводе (19) использовано условие линейного отклика и уравнение движения диполя в поле [12]:

$$(d^2/dt^2) \cos \theta + \Omega^2 \cos \theta = \mu E(t) I^{-1} (1 - \cos^2 \theta). \quad (20)$$

Вследствие стационарности задачи функции  $\langle \cos \theta \cos \theta \rangle$ ,  $\langle \cos \theta \times (d/dt') \cos \theta \rangle$  и  $\langle \cos \theta (d^2/dt'^2) \cos \theta \rangle$  зависят только от разности времен  $t' - t$ . Учитывая это замечание и используя невозмущенное уравнение (20), соотношения (2) и (18), (19), а также формулы [13]

$$\langle \cos \theta (d/dt') \cos \theta \rangle = -(d/dt) \langle \cos \theta \cos \theta \rangle,$$

$$\langle \cos \theta (d^2/dt'^2) \cos \theta \rangle = (d^2/dt^2) \langle \cos \theta \cos \theta \rangle,$$

получаем из (17)

$$P(t) = -G \int_{-\infty}^t E(t') \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) C_{FR}(t-t') dt' + \tau^{-1} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{t-t'}{\tau}\right) \times \\ \times [P(t') C_{FR}(t-t') - \eta^2 P(t') C_{FR}(t-t')] - \\ - [GE(t') - P(t') - \eta^2 \dot{P}(t')] [C_{FR}(t-t') + \eta^2 \dot{C}_{FR}(t-t')] \} dt', \quad (21)$$

где

$$C_{FR}(t'-t) = \frac{\langle \cos \theta \cos \theta \rangle}{\langle \cos^2 \theta \rangle} = 1 - \frac{(t'-t)}{\eta} \exp\left[-\frac{(t'-t)^2}{4\eta^2}\right] \int_0^{(t'-t)/2\eta} \exp(x^2) dx \quad (22)$$

— АКФ дипольного момента модели свободного вращения [11],  $\eta = (I/2kT)^{1/2}$ ,  $G = \mu^2 N_0 / 3kT$ ,  $\dot{\gamma}(x) = (d/dx)\gamma(x)$ .

Используя известные свойства преобразований Фурье и Лапласа, а также соотношения (2), (3), (5) и (22), из (21) получаем искомые выражения для восприимчивости  $\chi^+$  (11) и образа Фурье—Лапласа АКФ дипольного момента  $\bar{C}(\omega) = \int_0^\infty C(t) \exp(i\omega t) dt$ :

$$\kappa^*(\omega) = G \frac{Y(z) - y [\bar{C}_{FR}(z) + izY(z)]}{1 - y\bar{C}_{FR}(z) + ixyY(z) + y(x^2 - 1)[\bar{C}_{FR}(z) + izY(z)]}; \quad (23)$$

$$\bar{C}(\omega) = \frac{(1 + ixy)\bar{C}_{FR}(z) - y(1 + xz)Y(z)}{1 - y\bar{C}_{FR}(z) + ixyY(z) + y(x^2 - 1)[\bar{C}_{FR}(z) + izY(z)]}, \quad (23a)$$

где  $z = x + iy = \eta(\omega + i/\tau)$ ,  $Y(z) = 1 + iz\bar{C}_{FR}(z)$ ,  $\bar{C}_{FR}(z) = \int_0^\infty \exp(izt) \times$   
 $\times C_{FR}(t) dt = -iz \exp(-z^2) E_1(-z^2)$ ,  $E_1(z) = \int_z^\infty \exp(-t) t^{-1} dt$  — интег-  
 ральная показательная функция ([<sup>14</sup>], с. 731), \* — знак комплексного  
 сопряжения\*.

Аналогично получаем соответствующие формулы для трех остальных моделей:

для модели Лоренца —

$$\kappa^*(\omega) = GY(z); \quad (24)$$

$$\bar{C}(\omega) = z\bar{C}_{FR}(z)/x, \quad (24a)$$

для модели Гросса —

$$\kappa^*(\omega) = GY(z)[1 - y\bar{C}_{FR}(z)]^{-1}; \quad (25)$$

$$\bar{C}(\omega) = \bar{C}_{FR}(z)[1 - y\bar{C}_{FR}(z)]^{-1} \quad (25a)$$

и для изотермической модели —

$$\kappa^*(\omega) = GY(z)[1 - y\bar{C}_{FR}(z) + ixyY(z)]^{-1}; \quad (26)$$

$$\bar{C}(\omega) = [\bar{C}_{FR}(z) - yY(z)][1 - y\bar{C}_{FR}(z) + ixyY(z)]^{-1}. \quad (26a)$$

Таким образом, мы показали, что диэлектрические свойства для рассмотренных моделей, учитывающих мгновенные столкновения в среде, определяются через характеристику той же среды — АКФ  $C_{FR}(t)$ , но в отсутствие столкновений.

4. В пределе редких соударений,  $\tau \rightarrow \infty$ , все рассмотренные модели переходят в модель свободного вращения [<sup>11</sup>], при этом\*\*

$$\lim_{\tau \rightarrow \infty} \kappa^*(\omega) = \kappa_{FR}^*(\omega), \quad \lim_{\tau \rightarrow \infty} C(t) = C_{FR}(t).$$

Сравнение  $\bar{C}(\omega)$  из (25a) с соотношениями табл. II из [<sup>2</sup>], а также сопоставление физической картины молекулярного движения, лежащей в основе моделей Гросса и  $J$ -диффузии Гордона [<sup>15</sup>], показывает эквивалентность указанных моделей. Укажем также на ошибку, допущенную в [<sup>10</sup>], где вычислялась диэлектрическая восприимчивость  $\kappa^*(\omega)/G$  ( $P^*(\omega)/P_0$  — в обозначениях [<sup>10</sup>]) для модели Гросса в случае линейной молекулы: выражение для восприимчивости (2.35) из [<sup>10</sup>] должно иметь вид (25).

\* Введенная величина  $y = \eta/\tau$  имеет простой физический смысл: с точностью до множителя  $\pi^{1/2}/2$  значение  $y^{-1}$  равно углу, на который успевает повернуться молекула за время  $\tau$ .

\*\* Расчет АКФ  $C(t)$  для рассмотренных моделей может быть проведен численными методами путем обращения соотношений (23a)–(26a) с использованием известного алгоритма быстрого преобразования Фурье.

Можно показать, что в случае изотермического приближения восприимчивость  $\chi^*(\omega)$  из (26) такая же, как и в модели Блио—Константа [16], если в последней один из параметров ( $\beta_2$ ) положить равным единице. Это обстоятельство позволяет выявить неточность в интерпретации модели Блио—Константа. Мнение о том, что при столкновениях на молекулу действует конечный момент сил [2, 16], ошибочно вследствие используемого (неявно) в этой модели предположения о мгновенности столкновений.

5. Воспользовавшись асимптотическим разложением интегральной показательной функции  $E_1(z)$  ([14], с 734), из (23а)—(26а) можно получить, что действительная часть спектральной плотности АКФ  $C(t)$ ,  $\text{Re}\{\bar{C}(\omega)\}$ , имеет следующее разложение в ряд по отрицательным степеням  $\omega$  на высоких частотах ( $\omega \rightarrow \infty$ ):

для моделей Гросса и Лоренца —

$$\text{Re}\{\bar{C}(\omega)\} \propto \omega^{-4}, \quad (27)$$

для изотермической модели —

$$\text{Re}\{\bar{C}(\omega)\} \propto \omega^{-6}, \quad (28)$$

для модели БГК —

$$\text{Re}\{\bar{C}(\omega)\} \propto \omega^{-8}. \quad (29)$$

Из (27)—(29) и свойства преобразования Лапласа о соответствии разложений изображений и оригиналов ([14], с. 253) следует, что для всех рассмотренных моделей в разложениях АКФ  $C(t)$  в ряд Тейлора вблизи  $t = 0$  содержатся нечетные степени  $t$ . При этом наименьший показатель нечетной степени  $t^m$  определяется согласно правилу:

$$\text{если } \text{Re}\{\bar{C}(\omega)\} \propto \omega^{-n}, \text{ то } m = n - 1. \quad (30)$$

В связи с результатами (27)—(30) возникает необходимость уточнения интерпретации появления нечетных степеней  $t$  (особенно  $t^3$ ) в разложениях АКФ  $C(t)$  какой-либо модели. Пока принято считать (см., например, [17]), что появление нечетных степеней времени начиная с  $t^3$  в разложениях  $C(t)$  есть следствие именно предположения о мгновенности соударений. Однако для модели БГК, в которой столкновения также мгновенны, указанное разложение, согласно (29) и (30), содержит нечетные степени  $t$ , начиная с  $t^7$ , в изотермической модели — с  $t^5$ . Таким образом, появление первой нечетной степени  $t^3$  в разложениях АКФ  $C(t)$  моделей Гросса, Лоренца и им подобных (см., например, [1]) обусловлено, скорее всего, тем, что в этих моделях не удовлетворяются законы сохранения (9).

6. На рис. 1 представлены нормированные частотные зависимости действительной части диэлектрической восприимчивости  $\chi'(\omega)$  и коэффициента поглощения

$$\alpha(\omega) = 4\pi\omega\chi''(\omega)/cn(\omega), \quad (31)$$

где  $c$  — скорость света,  $n(\omega)$  — показатель преломления для моделей Гросса (а), Лоренца (б), изотермической (в) и БГК (г); кривые 1, 2 и 3 рассчитаны при значениях  $y=0; 0,5$  и 1 соответственно (при расчетах в (31) полагалось  $n(\omega) = \text{const}$ )\*.

\* При расчетах можно использовать книгу «Таблицы интегральной показательной функции в комплексной области». — М: ВЦ АН СССР, 1965.

Зависимости  $\chi'(\omega)$  и  $\omega\chi''(\omega)$ , предсказываемые моделями, во многом сходны (все они, как говорилось, относятся к одному классу моделей обобщенной диффузии). Так, во всех случаях проявляется резонансный характер поглощения излучения: зависимости  $\chi'(\omega)$  стремятся к нулю «снизу» при  $\omega \rightarrow \infty$ , т. е. на высоких частотах  $\chi'(\omega) < 0$ , и частота  $\omega_{max}$ , соответствующая максимуму спектра поглощения, определяется средней частотой теплового вращательного движения молекулы  $\propto (2kT/I)^{1/2}$  и близка к соответствующей частоте, предсказываемой моделью свободного вращения.

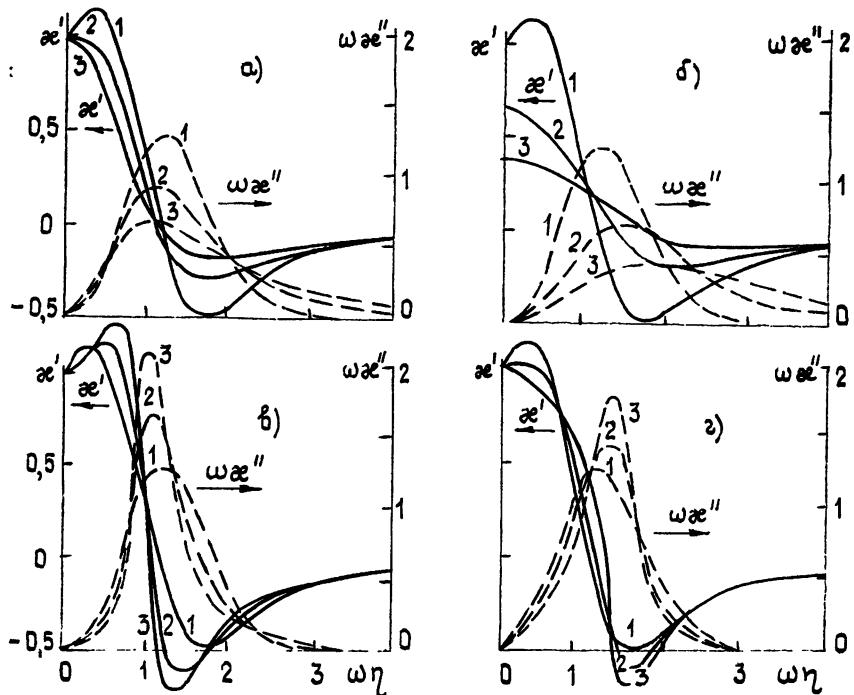


Рис. 1.

Однако имеются и существенные различия (они также видны на рис. 1). Так, предсказываемая моделью Лоренца величина статической восприимчивости  $\chi_s = \chi'(0)$  зависит от времени  $\tau$ , тогда как на самом деле  $\chi_s$  является равновесной характеристикой среды. Этот недостаток является, по-видимому, следствием используемого в модели Лоренца нефизического предположения об изменении ориентации диполя на конечный угол за бесконечно малое время. При уменьшении времени  $\tau$  (с ростом  $y$ ) модели Гросса и изотермическая предсказывают низкочастотный сдвиг спектра поглощения  $\omega\chi''(\omega)$  по сравнению со спектром для модели свободного вращения, который соответствует значению  $y=0$  (кривые 1 на рис. 1). При тех же условиях для моделей БГК и Лоренца спектр поглощения смещается к высоким частотам. Причем в модели БГК спектр, возрастаая по интенсивности с увеличением  $y$ , становится все более острым, тогда как в модели Лоренца он уширяется и уменьшается по интенсивности. Следует подчеркнуть, что интегральное поглощение,  $A = \int_0^\infty \omega\chi''(\omega) d\omega$ , для всех моделей постоянно ( $A = \pi\mu^2 N_0 / 3I$ ) и не зависит от  $\tau$ . Этот факт находится в полном соответствии с правилом сумм Гордона [1, 13].

7. Эксперимент показывает (см., например, [11]), что форма дальних ИК спектров поглощения растворов полярных жидкостей с малыми молекулами ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т. п.) в неполярных растворителях приблизительно соответствует огибающей вращательного спектра в газах. Такое сходство спектров газов и растворов свидетельствует о том, что полярные молекулы, попадая в полости, образованные молекулами неполярного растворителя, имеют возможность поворачиваться, как и в газах, на значительные углы. Характерное отличие дальних ИК спектров растворов от огибающей вращательного спектра газа (которая приблизительно описывается моделью свободного вращения) состоит в том, что первые сдвинуты к более высоким частотам. Величина этого сдвига  $\Delta\omega = \omega_{\text{раст}} - \omega_{\text{газ}}$  ( $\omega_{\text{max}}$  — частота, соответствующая максимуму  $\alpha(\omega)$ ) зависит от растворителя. Для определенной полярной молекулы большие значения  $\Delta\omega$  дают такие растворители, как  $\text{C}_6\text{H}_6$  и  $\text{CCl}_4$ , меньшие — циклогексан и  $\text{SF}_6$ . Вероятно, это связано с размерами полостей, образованных молекулами неполярного растворителя, так как во втором случае свободный объем, т. е. объем, доступный для движения дипольных молекул, больше.

Для интерпретации экспериментальных данных использовались, главным образом, следующие модели.

Морита и др. [11] рассчитали дальние ИК спектры растворов на основе модели свободного вращения. Однако в рамках этой модели в принципе нельзя объяснить наблюдаемый высокочастотный сдвиг спектра, так как в ней полностью пренебрегается взаимодействием молекул. Не может объяснить указанной особенности и одна из наиболее употребительных моделей обобщенной диффузии —  $J$ -диффузия [2, 15], так как предсказываемое  $J$ -диффузией значение  $\Delta\omega < 0$  (см. рис. 1а).

Эванс [19] использовал для описания дальних ИК спектров растворов так называемую «трехпараметрическую теорию» [17]. Однако согласие теории с экспериментом достигалось подбором трех свободных параметров, не имеющих определенного физического смысла. Кроме того, свободным считался параметр  $K_0(0) = 2kT/I$ , выражавшийся через температуру и момент инерции молекулы.

Качественно все указанные особенности экспериментальных спектров объясняет модель БГК. Рассмотрим для примера разбавленные растворы линейных молекул  $\text{DCI}$  в  $\text{SF}_6$  и  $\text{HCl}$  в циклогексане. Используя соотношения (23) и (31) и подбирая значение  $\tau$  ( $\tau$  выбиралось таким, чтобы совпадали расчетные и экспериментальные значения  $\omega_{\text{max}}$ ), можно найти теоретический коэффициент поглощения  $\alpha(\omega)$  при условии, что нам известны температура, момент инерции и величина  $\kappa_s$ . Задание  $\kappa_s$  существенно для расчета абсолютной величины поглощения. Однако из-за отсутствия надежных данных для концентрации раствора при расчетах использовалась нормировка по максимуму экспериментального спектра. Теоретические и экспериментальные зависимости  $\alpha(v)$  как функции частоты  $v$  в единицах  $\text{cm}^{-1}$  ( $v = \omega/2\pi c$ ) представлены на рис. 2: а)  $\text{DCI}/\text{SF}_6$ ,  $T = 273$  К,  $I = 5,19 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ,  $\tau = 0,33 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ ; б)  $\text{HCl}/\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  $T = 298$  К,  $I = 2,68 \cdot 10^{-40} \text{ г} \cdot \text{см}^2$ ,  $\tau = 0,15 \cdot 10^{-12} \text{ с}$ . Здесь сплошными линиями даны кривые для модели БГК, точками — экспериментальные данные [11, 20].

Удовлетворительное согласие теории с экспериментом позволяет сделать вывод о применимости модели БГК для описания дальних ИК спектров поглощения и для изучения динамики легких полярных молекул в неполярных растворителях. Другой привлекательной особенностью модели является наличие только одного феноменологического параметра  $\tau$ , имеющего определенный физический смысл. Значения  $\tau$  несут информацию о молекулярном движении в растворах, например, дают возможность интерпретировать вращение полярных молекул в по-

лостях, образованных молекулами неполярного растворителя, как «почти свободное» [1]. Получаемые значения  $\tau$  близки к аналогичным временам, которые дают независимые методы, например, колебательная спектроскопия [21], а также элементарные молекулярно-кинетические представления. Последнее обстоятельство указывает на возможность предсказания дальних ИК спектров поглощения растворов путем использования независимых данных.

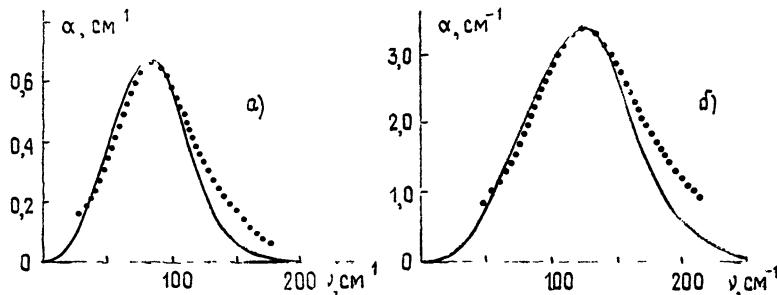


Рис. 2.

Как показали расчеты, модель БГК согласуется с экспериментальными данными тогда, когда относительная величина сдвига  $\Delta\nu/\nu_{\max}$  не велика ( $\leq 15\%$ ). В некоторых случаях, например для раствора  $\text{H}_2\text{O}$  в бензole [19], наблюдаемая величина  $\Delta\nu$  может быть весьма значительна:  $\sim 40\%$ . Еще большие значения  $\Delta\nu$  наблюдаются в растворах больших полярных молекул типа  $\text{CHCl}_3$  и  $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$  [22], где  $\Delta\nu$ , как правило, превышает 100%. Причина, обусловливающая это несоответствие, заключается в том, что в модели БГК величина сдвига спектра  $\Delta\nu$  определяется только параметром столкновений — временем  $\tau$ . Другой, возможно, более важной причиной, вызывающей высокочастотный сдвиг дальнего ИК спектра поглощения полярных жидкостей, является внешний потенциал, т. е. стерические ограничения в жидкой фазе [23, 24]. Рассмотрение для случая молекул сложной формы с учетом внешнего потенциала, обусловленного влиянием соседних молекул (как это сделано для простейшего случая роторов на плоскости, например в [24, 25]), по-видимому, позволит в дальнейшем расширить область применимости модели и на случай растворов больших полярных молекул.

В заключение авторы выражают признательность В. И. Гайдуку за внимание к данной работе, полезные обсуждения и замечания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Brot C.—In: Dielectric and Related Molecular Processes,—London: Chem. Soc., 1975, v. 2, p. 1.
2. McClung R. E. D.—Adv Mol. Relaxation Interact. Processes, 1977, 10, № 2, p. 83.
3. Gross E. P.—J. Chem. Phys., 1955, 23, № 8, p. 1415.
4. Калмыков Ю. П., Секистов В. Н. Простая кинетическая модель дальнего ИК поглощения растворов полярных молекул. Препринт № 9 (292) — М: ИРЭ АН СССР, 1981.
5. Bhatnagar P. L., Gross E. P., Krook M.—Phys. Rev., 1954, 94, № 3, p. 511.
6. Черчиньян К. Теория и приложения уравнения Больцмана — М: Мир, 1978.
7. Sack R. A.—Proc. Phys. Soc., 1957, 70B, p. 402.
8. Санников Д. Г.—ФТТ, 1967, 9, № 10, с. 2854.
9. Malo O.—J. Chem. Phys., 1976, 64, № 5, p. 2212.
10. Sack R. A.—Proc. Phys. Soc., 1957, 70B, p. 414.
11. Morita A., Walker S., Calderwood J. H.—J. Phys. D Appl. Phys., 1976, 9, № 12, p. 2485.
12. Калмыков Ю. П.—Радиотехника и электроника, 1981, 26, № 5, с. 1008.

13. Evans M. W.—Adv. Mol. Relaxation Interact. Processes, 1977, **10**, № 3, p. 203.
14. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров — М.: Наука, 1974.
15. Gordon R. G.—J. Chem. Phys., 1966, **44**, № 5, p. 1830.
16. Bliot F., Constant E.—Chem. Phys. Lett., 1973, **18**, № 2, p. 253.
17. Evans M. W.—In: Dielectric and Related Molecular Processes—London: Chem Soc., 1977, 3, p. 1.
18. Philippi F. C., Bquin R.—Physica, 1981, **105A**, № 1, p. 147.
19. Evans M. W.—J. Chem. Soc., Trans. Faraday 2, 1976, **75**, № 12, p. 2138.
20. Birnbaum G., Ho W.—Chem. Phys. Lett., 1970, **5**, № 6, p. 334.
21. Keller B., Ebersold P., Kneubühl F.—J. Phys. B Atom Mol. Phys., 1970, **3**, № 6, p. 688.
22. Reid C. J., Evans M. W.—Spectrochim. Acta, 1980, **36A**, № 8, p. 733.
23. Калмыков Ю. П., Гайдук В. И.—ЖФХ, 1981, **55**, № 2, с. 305.
24. Gaiduk V. I., Kalmykov Yu. P.—J. Chem. Soc., Trans. Faraday 2, 1981, **77**, № 6, p. 929.
25. Praestgaard E., van Kampen N. G.—Mol. Phys., 1981, **43**, № 1, p. 33.

Институт радиотехники и электроники  
АН СССР

Поступила в редакцию  
9 июля 1982 г.,  
после объединения  
3 марта 1983 г.

## THE BHATNAGAR—GROSS—KROOK COLLISION MODEL FOR DIELECTRIC RELAXATION OF LINEAR MOLECULES DISSOLVED IN INERT SOLVENTS

*Yu. P. Kalmykov, V. N. Sekistov*

The dielectric dispersion, absorption and dipolar autocorrelation function of a system of non-interacting rigid linear molecules are calculated by the kinetic equation method for the Bhatnagar—Gross—Krook (BGK), isothermal, Gross and Lorentz collision models. An investigation of these models is made in comparison with some other extended diffusion models. It is shown that the Gross collision model and the Gordon *J*-diffusion one, the isothermal approximation and a particular case of the Bliot—Constant model are equivalent. The BGK collision model is used to evaluate far infra-red absorption spectra of HCl and DCl in non-polar solvents.

АСТРОНОМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ, т. 59, вып. 4, 1982 г.

(Продолжение)

Курильчик В. Н. О видимом сверхсветовом движении компонентов тонкой структуры ЗС 120.

Наблюдавшиеся изменения тонкой структуры переменного радиоисточника ЗС 120 согласуются с моделью инъекции ультратрелативистских электронов в расширяющуюся с расстоянием от ядра галактики трубку магнитного поля. В рамках этой модели обсуждаются наблюдаемые особенности движения компонентов (видимое замедление разрешаемых компонентов в момент появления новых компонентов, исчезновение компонентов в конце их треков, частотно-зависимый характер положения компонентов относительно центрального источника).

Компонент радиоизлучения, расположенный в 5—7 мс дуги от центрального источника, показывает колебательные смещения положения и, вероятно, является ближайшим к центральному источнику узлом крупномасштабной структуры выброса ЗС 120.

Зинченко И. И., Херсонский В. К. Возбуждение вращательных уровней межзвездной молекулы HCN.

Рассчитаны населенности уровней и интенсивности линий молекул HCN и DCN в интервале кинетических температур  $T_k = 10 \div 100$  К и концентраций газа  $N = 10^3 \div 10^9 \text{ см}^{-3}$  для случая малой оптической толщины в линиях. Обсуждается вопрос о заселении подуровней сверхтонкой структуры и зависимость населенности от  $N$  до  $T_k$ . В некоторой области значений  $N$  и  $T_k$  переход  $J = 1 \rightarrow 0$  инвертирован. Демонстрируется возможность использования полученных результатов для определения физических характеристик молекулярных облаков.

(Окончание см. с. 970)