ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Том XXVIII, № 11 *РАДИОФИЗИКА* *1985*

УДК 532.74+535.343+537.683.3

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В АНСАМБЛЕ ЛИНЕЙНЫХ МОЛЕКУЛ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ СТАТИСТИКЕ СОУДАРЕНИЙ

В. И. Гайдук

При моделировании диэлектрической релаксации традиционно используется показательное распределение $\Psi(t_v)$ полярных молекул по интервалам между соударениями, изменяющими величину скорости вращения молекулы Ω. В работе параметр τ этого распределения считается зависящим от Ω, что обусловлено стерическими ограничениями, свойственными конденсированным средам. Для моделей ограниченных ротаторов и обобщенной диффузии получены аналитические выражения для комплексной восприимчивости, применимые при произвольной зависимости $\tau(\Omega)$. Первая модель описывает одновременно как релаксационный (дебаевский) спектр, так и область поглощения Поли и применима к неассоциированным полярным жидкостям; для более сложных систем, таких, например, как система белок—вода, можно использовать комбинации описанных моделей. Показано, что зависимость поглощения, $\alpha(\nu)$, и диэлектрических потерь, $\varepsilon''(\nu)$, от частоты существенно связана с видом функции $\tau(\Omega)$.

Для модели ограниченных ротаторов дано обобщение теории диэлектрической релаксации на случай движения полярных молекул в пространстве. В работе развит также общий подход, применимый при произвольном распределении $\Psi(t_v)$ и основанный на предположении Гросса об отсутствии переориентаций диполей за время между соударениями.

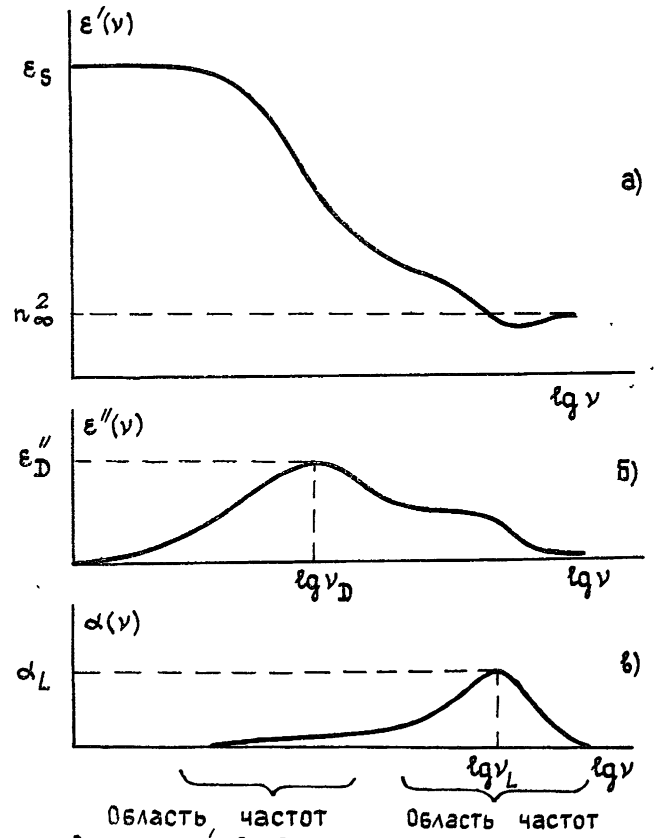
1. МОДЕЛЬ ОГРАНИЧЕННЫХ РОТАТОРОВ И ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В последние годы значительное внимание уделяется [1] изучению диэлектрической релаксации в конденсированных полярных средах. Расчет и интерпретация, на основе теоретических моделей, частотных зависимостей $\varepsilon'(\nu)$ и $\varepsilon''(\nu)$ — компонент диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*=\varepsilon'+i\varepsilon''$ — и коэффициента поглощения, $\alpha(\nu)$, важны для прикладных целей и, кроме того, дают ценную информацию о межмолекулярных взаимодействиях в различных классах сред, об их структуре и о специфике молекулярного движения в этих средах (частота излучения $\nu=\omega/2\pi c$ обычно выражается в обратных сантиметрах, $см^{-1}$, ω — угловая частота поля, c — скорость света). Область ориентационной поляризации обычно простирается вплоть до частот ν порядка сотен $см^{-1}$. Коэффициент поглощения $\alpha=2\pi\nu\varepsilon''/n$ (где $n=\mathrm{Re}\sqrt{\varepsilon^*}$ — показатель преломления) в этой области проходит через максимум, соответствующий так называемому поглощению Поли, действительная часть ε' — через минимум, мнимая же часть ε'' может иметь один или два максимума. Названные частотные зависимости иллюстрируются рис. 1. Здесь ν_L и ν_D — частоты максимумов α и ε''.

Для теоретического описания дисперсионных зависимостей $\alpha(\nu)$, $\varepsilon^*(\nu)$ необходимо найти закон изменения во времени ориентаций молекул с учетом межмолекулярных взаимодействий. Так, работа [2] базируется на численном решении уравнений движения полярных молекул и на последующем вычислении автокорреляционных функций дипольного момента. В [3] разработан, а в [4] усовершенствован более простой подход, где рассмотрена плоская модель ограниченных ротаторов (ОР). Для этой модели в [3,5] вычислены согласующиеся с экспериментом зависимости $\alpha(\nu)$ для ряда полярных жидкостей, а в [6] — для жидких кристаллов.

Для определения диэлектрической проницаемости ε^* в работе будет использован динамический метод (см. разд. 2), основанный на решении уравнений поля и уравнений динамики в поле излучения (с упрощенным учетом влияния на движение данной молекулы ее ближайших соседей). Результат этой теории позволяет связать величину комплексной диэлектрической восприимчивости $\chi^*=\chi'+i\chi''$ с динамикой молекул и с видом функций распределения $f(q_0, p_0, t_v)$ молекул по «начальным» (т. е. в момент t_0 после соударения) координатам q_0, импульсам p_0 и по временам t_v между сильными соударениями, изменяющими величину импульсов p_0. Восприимчивость χ^* связана с ε^* соотношением

$$\chi^*=(\varepsilon^*-1)/4\pi. \tag{1.1}$$



Область частот дебаевской релаксации   Область частот поглощения Поли

Рис. 1.

Для модели полярной среды, в которой учитывается изменение лишь ориентаций дипольных молекул, (1.1) заменяется на

$$4\pi\chi^* = \varepsilon^*-n_\infty^2, \tag{1.2}$$

где n_∞ — показатель преломления на высокочастотном конце области ориентационной поляризации (n_∞ обусловлено электронной и атомной поляризациями). Однако в силу приближенности моделей, основанных на одночастотном приближении, теория позволяет лишь качественно определить частотную зависимость $\chi^*(\nu)$ конденсированных сред. Поэтому при сопоставлении с экспериментом целесообразно использовать нормированную теоретическую зависимость $\chi^*(\nu)/\chi^*(0)$. При этом зависимость $\varepsilon^*(\nu)$ может быть найдена из формулы

$$\frac{\varepsilon^*(\nu)-n_\infty^2}{\varepsilon^*(0)-n_\infty^2}=\frac{\chi^*(\nu)}{\chi^*(0)} \tag{1.3}$$

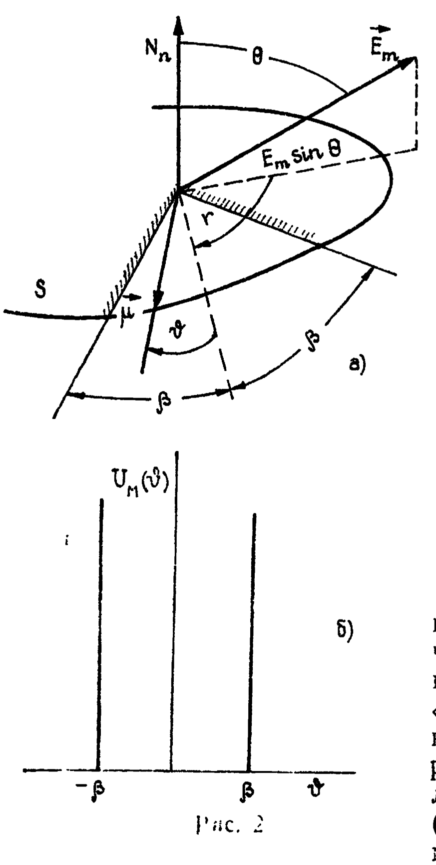
ценой введения добавочного параметра — статической проницаемости $\varepsilon_s=\varepsilon^*(0)$.

Согласно [7] можно приближенно учесть влияние на закон дисперсии $\varepsilon^*(\nu)$ так называемого динамического внутреннего поля. При этом ε^* определяется из уравнения

$$\frac{\varepsilon^*(\nu)-n_\infty^2}{\varepsilon_s-n_\infty^2}\,\frac{2\varepsilon^*(\nu)+n_\infty^2}{2\varepsilon_s+n_\infty^2}\,\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon^*(\nu)}=\frac{\chi^*(\nu)}{\chi^*(0)}. \tag{1.4}$$

Впрочем, это уточнение существенно не сказывается на расчетной зависимости $\varepsilon^*(\nu)$.

В аналитических расчетных формулах, полученных в [3,4], зависимость $\varepsilon^*(\nu)$ связывается с функцией $w(z)$ — с интегралом вероятностей от комплексного аргумента [8], § 7, пропорционального комплексной частоте $\omega+i/\tau$, где среднее время жизни τ имеет смысл времени корреляции величины импульса частицы. В модели ограниченных ротаторов рассматриваются либрации диполя в прямоугольной потенциальной яме (рис. 2 а,б). Амплитуда либраций β равна полуширине ямы, выраженной в угловых единицах. Через время жизни диполя в яме, t_v, конфигурация ближнего порядка изменяется, и диполь, изме-



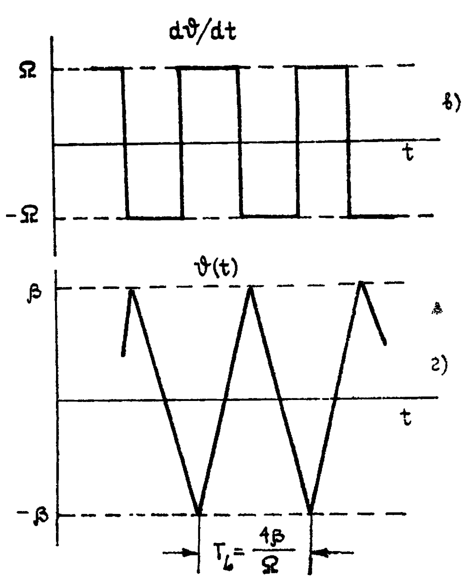


Рис. 2

нивший свою угловую скорость Ω, начинает новый цикл либраций. В принятом одночастичном приближении «стенки» ямы (стенки сектора качаний) неподвижны, их роль сводится к отражению диполя. Невозмущенный полем закон движения диполя в яме (либратора) иллюстрируется рис. 2в, г: мгновенная угловая скорость $d\vartheta/dt$ ротатора имеет вид меандра, угловое смещение ротатора, $\vartheta(t)$, изменяется по пилообразному закону. Частота либраций $\Omega_L = \pi\Omega/2\beta$ при достаточно малом угле β ($\beta < \pi/2$) превышает частоту Ω, что приводит к характерному для жидкости (по сравнению с газом) смещению максимума поглощения, ν_L, в область более высоких частот излучения.

В известных нам теоретических подходах к вычислению дисперсии $\chi^*(\nu)$ используется «стандартное» показательное распределение частиц

$$\Psi(t_v) = \exp[-t_v/\tau]/\tau \qquad (1.5)$$

по интервалам t_v, в котором время жизни τ, определяемое усреднением величин t_v по моментам t_0 соударений, считается не зависящим от величины скорости Ω, приобретаемой диполем в момент соударения t_0:

$$\tau = \langle t_v \rangle_{t_0}, \quad \partial\tau/\partial\Omega = 0. \qquad (1.6)$$

Предположение (1.6) характерно для упрощенной модели газоподобной среды, в которой время жизни τ определяется лишь поступательными скоростями частиц. В конденсированных средах угол пролета $\langle\vartheta\rangle$ молекулы между соударениями порядка ширины ямы 2β. По этой причине в модели ОР время пролета на угол 2β, по-видимому, должно зависеть от скорости Ω молекулы в момент старта t_0, что и учитывается в данной работе.

Наряду с моделью плоского движения ОР в работе рассматривается и более адекватная модель либраций полярной молекулы в пространстве. Кроме того, рассматривается модель обобщенной диффузии (ОД), в которой предполагается, что между соударениями ротаторы вращаются свободно в плоскости или в пространстве. В этом случае определяющей для взаимодействия является частота вращения Ω (а не частота либраций Ω_L, как в модели ОР), причем вновь параметр τ распределения (1.5) считается функцией Ω.

Изложенная физическая интерпретация моделей позволяет предположить, что модель ограниченных ротаторов применима к полярным жидкостям, а модель обобщенной диффузии — к газам при повышенном давлении. В последнем случае линии отдельных вращательных переходов сильно уширяются из-за частых соударений, и поэтому можно пренебречь квантовыми эффектами, не учитываемыми в данной работе. Кроме того, модель ОД, вероятно, применима и к системам, где реализуется броуновское движение больших молекул в вязкой среде, состоящей из малых частиц.

2. СВЯЗЬ ВОСПРИИМЧИВОСТИ С КОМПЛЕКСНОЙ МОЩНОСТЬЮ И ФУНКЦИЯМИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Запишем уравнения поля, предполагая, что электрическая ($\boldsymbol{E}$) и магнитная ($\boldsymbol{B}$) составляющие поля, а также плотность тока ($\boldsymbol{J}$) зарядов среды, усредненные по физически малому объему V, во времени изменяются по гармоническому закону $\{\boldsymbol{E}(t), \boldsymbol{B}(t), \boldsymbol{J}(t)\} = \operatorname{Re}[\exp(i\omega t)\{\hat{\boldsymbol{E}}, \hat{\boldsymbol{B}}, \hat{\boldsymbol{J}}\}]$:

$$\operatorname{rot}\hat{\boldsymbol{E}} = -i\frac{\omega}{c}\hat{\boldsymbol{B}}, \quad \operatorname{rot}\hat{\boldsymbol{B}} = i\omega\hat{\boldsymbol{E}} + \frac{4\pi}{c}\hat{\boldsymbol{J}}.$$

Здесь и ниже $\boldsymbol{J}(t) = \langle\rho\boldsymbol{v}\rangle_V$, $\langle\cdot\rangle_V$ — символ усреднения по V, ρ и $\boldsymbol{v}$ — плотность и скорость зарядов среды.

С другой стороны, вводя комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon''$, замечаем, что в немагнитной среде уравнения поля имеют вид

$$\operatorname{rot}\hat{\boldsymbol{E}} = -i\frac{\omega}{c}\hat{\boldsymbol{B}}, \qquad \operatorname{rot}\hat{\boldsymbol{B}} = i\omega\varepsilon\hat{\boldsymbol{E}}.$$

Условием эквивалентности этих двух способов записи поля в среде является соотношение

$$-i\omega\chi^*\hat{E}^* = \hat{J}^*_E, \tag{2.1}$$

в котором индекс E означает проекцию на направление $\hat{\boldsymbol{E}}$, $*$ — символ комплексного сопряжения, так что $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$, а ε^* и χ^* предполагаются связанными друг с другом соотношением (1.1).

Выбрав в качестве объема V единичный объем, содержащий N жестких полярных молекул с дипольным моментом μ, с помощью (2.1) восприимчивость χ^* легко связать со средней за период $T_1 = 2\pi/\omega$ комплексной мощностью $\langle\overline{Q}\rangle$, отбираемой частицами объема $V=1$ у поля:

$$\chi^* = \frac{2i}{\omega\,|\hat{E}|^2}\langle\overline{Q}\rangle, \tag{2.2}$$

где

$$\langle\overline{Q}\rangle = \frac{1}{NT_1}\int_0^{T_1} dt \int Q dN, \quad Q = e^{i\omega t}(\mu \times \hat{E})\frac{d\vartheta}{dt}, \tag{2.3}$$

dN — число молекул в выбранной точке пространства Γ $(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, t_0, t_v)$ $d\vartheta/dt$ — текущая угловая скорость.

Функцию распределения $f(\boldsymbol{q}_0, \boldsymbol{p}_0, t_v)$ представим в виде произведения $F(\omega t_0, \boldsymbol{q}_0)\,W(\boldsymbol{p}_0)\,\Psi(t_v)$. Применяя к (2.2) теорему* о t_0-последовательностях, среднее $\langle\overline{Q}\rangle$ по t и Γ можно свести к среднему по Γ от квадратуры $\int\limits_{t_0}^{t_0+t_v} Q dt$ по времени взаимодействия:

$$\chi^* = \frac{2iN}{\omega\,|\hat{E}|^2\,\langle\tau\rangle}\int_\Gamma FW\Psi d\Gamma \int_{t_0}^{t_0+t_v} Q dt, \tag{2.4}$$

где среднее по ансамблю время жизни

$$\langle\tau\rangle = \int_\Gamma t_v \Psi F W d\Gamma, \tag{2.5а}$$

а элемент объема Γ есть

$$d\Gamma = C d\boldsymbol{q}_0\, d\boldsymbol{p}_0 dt_v d\omega t_0/2\pi, \tag{2.5б}$$

он содержит не только произведение $d\boldsymbol{q}_0\, d\boldsymbol{p}_0$, где $\boldsymbol{q}_0$ и $\boldsymbol{p}_0$ — канонически сопряженные координата и импульс, взятые в момент t_0, но также и произведение $dt_v dt_0$. Распределения должны удовлетворять условию нормировки

$$\int_\Gamma FW\Psi d\Gamma = 1. \tag{2.5в}$$

Оно определяет константу C в (2.5б):

$$C = \Big[\int_\Gamma FW\Psi d\boldsymbol{q}_0\, d\boldsymbol{p}_0\, dt_v d\omega t_0/2\pi\Big]^{-1}. \tag{2.5г}$$

---

* Для ансамблей заряженных частиц и полярных молекул эта теорема применялась соответственно в [9], § 3.4, и в [10], с. 8, [11]. Использованный там термин «τ-последовательность» эквивалентен термину «t_0-последовательность», так как здесь нас интересуют частицы, рождающиеся из-за соударений через период поля T_1, т. е. в моменты t_0, $t_0 - T_1$, $t_0 - 2T_1$, ...

Проинтегрировав выражение (2.4) по частям, по t_v, приведем его к более компактной форме:

$$\chi^* = (2iN/\omega|\hat{E}|^2)\int\limits_{\Gamma} FW\Xi Q d\Gamma, \tag{2.6}$$

где

$$\Xi(t_v) = [1-\int\limits_0^{t_v}\Psi(t)dt]/\langle\tau\rangle. \tag{2.7}$$

Поскольку $\Psi(t)$ — нормированная вероятность, $\int\limits_0^{\infty}\Psi(t)dt=1$, выражение (2.7) можно переписать в виде

$$\Xi(t_v)=\int\limits_{t_v}^{\infty}\Psi(t)dt/\langle\tau\rangle. \tag{2.8}$$

Выражения (2.4) или (2.6) позволяют найти восприимчивость $\chi^*(\omega)$, если известна комплексная мощность $Q(t)$ как функция времени (для каждой точки фазового пространства q_0, p_0) и если заданы распределения F, W, Ψ, удовлетворяющие условию нормировки (2.5в).

3. ВОСПРИИМЧИВОСТЬ $\chi^* = \chi_G^*$ ПРИ САМОСОГЛАСОВАННОМ ОРИЕНТАЦИОННОМ РАСПРЕДЕЛЕНИИ $F = F_G$

Следуя предположению Гросса [12] о том, что за время соударения ротаторы не изменяют своих ориентаций, из возможных ориентационных распределений $F(\omega t_0, q_0)$ в этой работе рассмотрим такое, которое удовлетворяет уравнению

$$\int\limits_{\Gamma}[U(t_0+t_v)-U(t_0)]FW\Psi d\Gamma=0. \tag{3.1}$$

Его называем уравнением баланса, а определяемое этим уравнением распределение $F=F_G$ — самосогласованным. В (3.1) $U(t)$ есть комплексная энергия, связанная с комплексной мощностью $Q(t)$ соотношениями

$$Q(t)=\exp(i\omega t)d\hat{U}/dt, \quad U(t)=\hat{U}\exp(i\omega t). \tag{3.2}$$

Уравнение (3.1) выводится из условия стационарности

$$\int\limits_{\Gamma}U(t_0)FW\Psi d\Gamma = \int\limits_{\Gamma}U(t_0')FW\Psi d\Gamma \tag{3.3}$$

рассматриваемой системы. Здесь $t_0' = t_0+t_v+\delta t_c$ — момент соударения, следующий за моментом t_0 предыдущего соударения, δt_c — длительность соударения. При $\delta t_c\to 0$ в силу высказанного предположения (3.3) переходит в уравнение (3.1).

Для практического отыскания решения уравнения (3.1) можно использовать следующий прием, близкий к предложенному в работе [4]. Запишем приближенное выражение для больцмановского ориентационного распределения (k_B — постоянная Больцмана, T — температура):

$$\begin{gathered} F_B = \exp(-U_B/k_BT) \simeq 1-U_B/k_BT, \\ U_B(\omega t_0, q_0) = -\boldsymbol{\mu}(t_0)\boldsymbol{E}(t_0)/k_BT, \end{gathered} \tag{3.4}$$

где приближенное равенство удовлетворяется, если $|\mu\hat{E}| \ll k_B T$. Формулу для F_G запишем аналогично (3.4), вводя дополнительно два частотно-зависимых коэффициента — амплитудный и фазовый, A_ω и λ_ω:

$$F_G(\omega t_0, \boldsymbol{q}_0) = 1 - A_\omega U_B(\omega t_0 - \lambda_\omega, \boldsymbol{q}_0)/k_B T. \tag{3.5}$$

Подставив (3.5) в уравнение баланса (3.1), можно найти A_ω и λ_ω или, что то же самое, комплексный коэффициент

$$\hat{A} = A_\omega \exp(i\lambda_\omega) \tag{3.6}$$

в виде отношения двух интегральных функционалов распределений W и Ψ:

$$\hat{A} = \varphi_1\{W(\boldsymbol{p}_0), \Psi(t_v), \omega\}/\varphi_2\{W(\boldsymbol{p}_0), \Psi(t_v), \omega\}. \tag{3.7}$$

При $\omega \to 0$ распределение F_G, очевидно, должно совпасть с F_B:

$$\lim_{\omega \to 0} \{A_\omega, \lambda_\omega, \hat{A}\} = \{1, 0, 1\}. \tag{3.8}$$

При этом (3.7) сводится к $\varphi_1\{W, \Psi, 0\}/\varphi_2\{W, \Psi, 0\} = 1$.

С другой стороны, восприимчивость $\chi^*(\omega)$ должна быть конечной при всех частотах ω, в том числе и при $\omega \to 0$:

$$\lim_{\omega \to 0} |\chi^*(\omega)| = \lim_{\omega \to 0} \left| \frac{2iN}{\omega\, |\hat{E}|^2} \int_\Gamma WF\,\Xi Q\, d\Gamma \right| < \infty. \tag{3.9}$$

Уравнения (3.8), (3.9) накладывают некоторые ограничения на вид распределений $F_0 W$, Ξ. Восприимчивость χ^*, найденную из выражений (2.4) или (2.6) с учетом (3.1), (3.8), (3.9), будем обозначать индексом G: $\chi^*(\nu) \equiv \chi^*_G$.

4. СЛУЧАЙ ПОКАЗАТЕЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ $\Psi(t_v)$

Если параметр τ распределения (1.5) зависит от начального импульса, $\tau = \tau(\boldsymbol{p}_0)$, то, как легко видеть из (2.8), $\Xi = \Psi\tau/\langle\tau\rangle$, и выражение (2.6) принимает вид

$$\chi^*_G = (2iN/\omega|\hat{E}|^2) \int_\Gamma F\Psi W (\tau/\langle\tau\rangle)\, Q\, d\Gamma. \tag{4.1}$$

Распределение (1.5) характеризует лишь условную вероятность найти частицу, соударяющуюся через интервал времени t_v, так как $\tau(\boldsymbol{p}_0)$ — случайная величина. Полезно рассмотреть безусловную вероятность

$$\Psi_1(t_v) = \int_{\Gamma'} FW\Psi\, d\Gamma'. \tag{4.2}$$

где

$$d\Gamma' = d\Gamma/dt_v = C\, d\boldsymbol{q}_0\, d\boldsymbol{p}_0\, d\omega t_0/2\pi. \tag{4.3}$$

В том «базовом» случае, когда τ считается не зависящим от фазовых переменных системы, $\tau = \mathrm{const}(\boldsymbol{p}_0)$, имеем: $\langle\tau\rangle = \tau$, $\Xi \equiv \Psi$, и (4.1) сводится к

$$\chi^*_G = (2iN/\omega|\hat{E}|^2) \int_\Gamma FW\Psi Q\, d\Gamma = (2N/|\hat{E}|^2) \int_{\Gamma'} FWU(t_0)\, d\Gamma'. \tag{4.4}$$

Последнее равенство следует из (2.4), (3.1) и условия нормировки функции $\Psi(t_v)$.

5. МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННЫХ РОТАТОРОВ И ОБОБЩЕННОЙ ДИФФУЗИИ

Предполагаем, что в рассматриваемой точке пространства поле $\boldsymbol{E}(t)=\boldsymbol{E}_m \sin\omega t$. Обращаемся к выражениям (3.4), (3.5) и к рис. 2а. В случае движения в плоскости формулу для самосогласованного ориентационного распределения F_G в рамках двух названных моделей можно записать следующим образом (МОР и МОД — модель ОР и модель ОД):

$$F_G = 1+\frac{\mu E_m}{k_B T} A_\omega \sin\Theta \sin(\omega t_0-\lambda_\omega)\begin{cases}\cos(\vartheta_0+r) & \text{— для МОР}\\ \cos\vartheta_0 & \text{— для МОД}\end{cases}. \tag{5.1}$$

В случае модели ОД угол $\vartheta(t)$ отсчитывается от фиксированного на S направления, задаваемого проекцией $\boldsymbol{E}_m$ на S. В случае модели ОР $\vartheta(t)$ есть текущий угол в плоскости вращения S между $\mu(t)$ и биссектрисой сектора качаний, а $\vartheta_0\equiv\vartheta(t_0)$; r — угол между этой биссектрисой и проекцией $\boldsymbol{E}_m$ на S. Наконец, Θ — угол между $\boldsymbol{E}_m$ и N_n (N_n — нормаль к плоскости S).

С учетом (5.1) при произвольной функции $\Psi(t_v)$ для модели ОД из (3.2) и (2.4) получаем* следующие выражения для $\hat{A}$ и χ^*:

$$\hat{A}=\frac{\frac{1}{2}\int\limits_{-\infty}^{\infty}dp\int\limits_{0}^{\infty}d\varphi\left\{W\psi\frac{d}{dp}\frac{1}{u}\left[-\exp(-iu\varphi)+1\right]+\text{ч.с.}\right\}}{\int\limits_{-\infty}^{\infty}dp\int\limits_{0}^{\infty}d\varphi\left\{W\psi\left[1-\exp(-iu\varphi)\right]+\text{ч.с.}\right\}} \tag{5.2}$$

и

$$\frac{\chi^*}{G}=\frac{1}{4x}\int\limits_{-\infty}^{\infty}dp\int\limits_{0}^{\infty}d\varphi\sigma W\left\{2\hat{A}pe^{-iu\varphi}+\left(1+p\frac{d}{dp}\right)\frac{1-e^{-iu\varphi}}{u}+\text{ч.с.}\right\}. \tag{5.3}$$

Здесь обозначено: $x=\omega\eta$, $p=\Omega\eta$, $\eta=(I/2k_BT)^{1/2}$, $u=p-x$, $\varphi=t_v/\eta$, $G=\mu^2N/3k_BT$, $f(p)+\text{ч. с.}=f(p)+f(-p)$, $j=1$, I — момент инерции, ψ и σ — распределения Ψ и Ξ, записанные как функции нормированного времени между соударениями φ, т. е. $\Psi(t_v)dt_v=\psi(\varphi)d\varphi$ и $\Xi(t_v)dt_v=\sigma(\varphi)d\varphi$. Далее вводится нами индекс j, характеризующий тип рассматриваемой задачи: при движении ротатора в плоскости полагаем $j=1$, а при движении в пространстве $j=2$. При показательном распределении (1.5), таком, в котором параметр $y=\eta/\tau$ зависит от $p=\eta\Omega$, мы должны положить

$$\begin{gathered}\Psi(t_v)=\tau^{-1}\exp(-t_v/\tau),\ \text{т. е. } \psi(\varphi)=y(p)e^{-\varphi y(p)},\\ \Xi(t_v)=(\tau/\langle\tau\rangle)\Psi(t_v),\quad \text{т. е. } \sigma(\varphi)=\psi(\varphi)\left[y(p)\langle 1/y\rangle\right]^{-1}.\end{gathered} \tag{5.4}$$

---

* Вывод формул (5.2), (5.3) производится способом, описанным в работах [3, 10], с тем отличием, что в названных работах рассматривались случаи больцмановского и дебаевского ориентационных распределений (F_B и F_D), а здесь нас интересует случай самосогласованного распределения F_G. По сравнению с [3, 10] некоторые обозначения изменены, что диктуется целесообразностью использования унифицированных обозначений для обеих рассматриваемых моделей — МОД и МОР.

В этом случае дифференцирование по p под интегралом в (5.2) и (5.3) можно заменить на $-\partial/\partial x$ и провести интегрирование по φ. Заменив затем $\partial/\partial x$ на $-\partial/\partial p$, где $\partial f(p, y)/\partial p$ означает производную лишь по явно фигурирующей переменной p (от p зависит также y: $y=y(p)$), можно получить (выражения (5.6), (5.8б), (5.9) и (5.10) — приближенные):

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \int_0^\infty W \frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{p}{p^2 - z^2} \right) dp \Big/ \int_0^\infty W \frac{p^2 - xz}{p^2 - z^2} dp; \tag{5.5}$$

$$\chi^* = -\frac{G}{2\langle 1/y \rangle} \int_0^\infty \frac{W}{y} \frac{p^2 + z^2}{(p^2 - z^2)^2} dp \Big/ \int_0^\infty \frac{W}{z} \left(x + \frac{iyp^2}{p^2 - z^2} \right) dp, \tag{5.6}$$

где $z=x+iy$. Применив критерий (3.8) к выражению (5.5.), выводим следующее уравнение для распределения $W(p)$:

$$\int_0^\infty dp W(p) \left[2p^2 - \frac{\partial}{\partial p} p \right] \frac{1}{p^2 + y^2} = 0. \tag{5.7}$$

Это же уравнение следует из (3.9) и (5.6).

В случае модели ограниченных ротаторов аналогично

$$\hat{A} = \frac{1}{2} \int_0^\infty W \frac{\partial}{\partial p} \left(\sum_{n=1}^\infty \frac{s_n p}{p^2 - z_n^2} \right) dp \Big/ \int_0^\infty \frac{W}{z} \left(x + iyp^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{s_n}{p^2 - z_n^2} \right) dp; \tag{5.8а}$$

$$\chi^* = -\frac{G}{2\langle 1/y \rangle} \int_0^\infty \frac{W}{y} \sum_{n=1}^\infty s_n \frac{p^2 + z_n^2}{(p^2 - z_n^2)^2} dp \Big/ \int_0^\infty \frac{W}{z} \times \left(x + iyp^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{s_n}{p^2 - z_n^2} \right) dp; \tag{5.8б}$$

$$\sum_{n=1}^\infty s_n \int_0^\infty dp W \left(2p^2 - \frac{\partial}{\partial p} p \right) \frac{1}{p^2 + y_n^2} = 0, \tag{5.8в}$$

где

$$z_n = x_n + iy_n = \frac{fz}{n}, \quad f = \frac{2\beta}{\pi}, \quad s_n = 2 \left[\frac{2f}{\pi} \frac{\sin \frac{\pi}{2}(n - f)}{n^2 - f^2} \right]^2.$$

Полезно записать выражения для средних значений $\langle \tau/\eta \rangle$, $\langle y \rangle$ и $\langle \eta\Omega \rangle$:

$$\left\langle \frac{\tau}{\eta}; y; \eta\Omega \right\rangle = \int_0^\infty W \left\{ \frac{1}{y}; y; p \right\} dp.$$

В случае пространственной задачи ($j=2$), учитывая результаты работы [13] и приведенный там вывод, можно получить следующие формулы ($g \equiv p^2$).

Для модели обобщенной диффузии

$$\chi^* = -\frac{G}{\langle 1/y\rangle}\int\limits_0^\infty \frac{W}{y}\,\frac{z^2\,dg}{(g-z^2)^2}\Big/\frac{W}{z}\left(x+\frac{iyg}{g-z^2}\right)dg \tag{5.9}$$

и для модели ограниченных ротаторов

$$\chi^* = -\frac{G}{\langle 1/y\rangle}\int\limits_0^\infty \frac{W}{y}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{s_n z_n^2\,dg}{(g-z_n^2)^2}\Big/\int\limits_0^\infty \frac{W}{z}\left(x+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{iygs_n}{g-z_n^2}\right)dg. \tag{5.10}$$

В обоих случаях (ОД и ОР) принята нормировка $\int\limits_0^\infty W dg = 1$.

При этом условия (3.8), (3.9) приводят к уравнению

$$\int\limits_0^\infty \frac{W}{g+y^2}\left(g-\frac{y^2}{g+y^2}\right)dg=0 \quad (\text{для МОД}); \tag{5.11а}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} s_n \int\limits_0^\infty \frac{W}{g+y_n^2}\left(g-\frac{y_n^2}{g+y_n^2}\right)dg=0 \quad (\text{для МОР}). \tag{5.11б}$$

В частном случае $y=\mathrm{const}\,(p)$ полученные выражения для восприимчивости $\chi^*(x)$ сводятся к следующим более простым:

$$\chi^* = Gz\mathrm{L}\,(x+iyz\,\mathrm{L})^{-1}, \tag{5.12}$$

где

$$\underset{(\text{МОД})}{\mathrm{L}} = 2\int\limits_0^\infty \frac{d_j\,p^2\exp(-p^2)}{p^2-z^2}\,dp = \begin{Bmatrix} 1+i\sqrt{\pi}\,zw(z) \\ 1+z^2\exp(-z^2)\,E_1(-z^2)\end{Bmatrix}, \qquad \begin{matrix}(5.13а)\\(5.13б)\end{matrix}$$

$$d_j = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{\pi} \\ p \end{pmatrix},\quad j=\begin{pmatrix}1\\2\end{pmatrix},$$

и

$$\underset{(\text{МОР})}{\mathrm{L}} = 2\sum_{n=1}^{\infty} s_n\int\limits_0^\infty \frac{d_j\,p^2 e^{-p^2}dp}{p^2-z_n^2} = \sum_{n=1}^{\infty} s_n\begin{Bmatrix} 1+i\sqrt{\pi}\,z_n\,w(z_n) \\ 1+z_n^2\exp(-z_n^2)E_1(-z_n^2)\end{Bmatrix}, \qquad \begin{matrix}(5.14а)\\(5.14б)\end{matrix}$$

$$j=\begin{pmatrix}1\\2\end{pmatrix},$$

а спецфункции ([8], §7 и §5)

$$w(z)=\frac{i}{\pi}\int\limits_{-\infty}^{\infty}\frac{\exp(-t^2)\,dt}{z-t},\quad E_1(z)=\int\limits_z^\infty e^{-t}\frac{dt}{t}.$$

Результат (5.12), (5.13а) был получен ранее в [12], а (5.12), (5.13б) — в [4] (при $b\to\infty$); описываемая ими модель в [14] была названа моделью J-диффузии.

Для плоской модели ОР ($j=1$) формулы (5.12), (5.14а) были выведены в [4].

6. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Найденное решение задачи описывается формулами (5.6), (5.7), (5.9), (5.11а) для модели ОД и формулами (5.8б), (5.8в), (5.10), (5.11б) — для модели ОР. Оно удовлетворяет правилу сумм Гордона:

$$\Pi = \int_{-\infty}^{\infty} \omega\chi'' d\omega = j\pi\mu^2 N/3I, \quad j=1,2. \tag{6.1}$$

То есть интегральное поглощение Π не зависит от вида функций $W(p)$, $y(p)$ и (в модели ОР) от амплитуды либраций β.

Заметим, что в случае конденсированных сред распределение $W(p)$ естественно взять в виде [13]

$$W(p) = Cy(p)\exp(-p^2),$$
$$C^{-1} = \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\infty} y\exp(-p^2)\,dp \\ \int_0^{\infty} y\exp(-g)\,dg \end{array} \right\}, \quad j = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}. \tag{6.2}$$

В самом деле, согласно (6.2), число dN молекул, испытавших соударение и родившихся с угловыми скоростями в интервале $[\Omega, \Omega+d\Omega]$ (т. е. со значениями нормированной скорости вращения в интервале $[p, p+ +dp]$), считается пропорциональным стандартному экспоненциальному фактору $e^{-p^2} = \exp(-I\Omega^2/2k_BT)$ и частоте соударений $1/\tau = y/\eta$ молекул, принадлежащих к рассматриваемому подансамблю частиц.

Если для $W(p)$ использовать выражение (6.2), то уравнения (5.8в) и (5.11) позволяют найти, вообще говоря, зависимость $y(p)$, которую, таким образом, можно считать самосогласованной. Поскольку этот вопрос требует специального исследования, мы здесь на нем останавливаться не будем. Ограничимся рассмотрением заданной функции $y(p)$.

В рамках модели ОР определенный интерес представляет использование линейной зависимости частоты соударений от скорости вращения молекулы:

$$y(p) = p/2m\beta\,. \tag{6.3}$$

В этом случае предполагается, что за время между сильными соударениями ОР (либратор) совершает m пролетов через сектор качаний 2β. При $j=2$ и $y(p)$ из (6.2)

$$d_jW = Cpy(p)\exp(-p^2), \; C = \left(\int_0^{\infty} py\exp(-p^2)\,d\,p\right)^{-1} = \frac{8m\beta}{\sqrt{\pi}},$$

$$\langle\tau\rangle = (4/\sqrt{\pi})m\beta\eta; \tag{6.4}$$

$$\langle y\rangle = (\sqrt{\pi}\,m\beta)^{-1}. \tag{6.5}$$

Для расчета восприимчивости χ^* можно использовать приближенные выражения ($W_j \equiv d_j\exp(-p^2)$, $j=1,2$):

$$\chi^*_{(\text{мод})}(\nu) = G\int_0^{\infty} W_j \frac{p^2\,dp}{p^2-z^2} \Big/ \int_0^{\infty} W_j\left(x + \frac{iyp^2}{p^2-z^2}\right)\frac{dp}{z}; \tag{6.6}$$

$$\chi^*_{(\text{МОР})}(\nu) = G \int\limits_0^\infty W_j\, p^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s_n}{p^2 - z_n^2}\, dp \Bigg/ \int\limits_0^\infty W_j \times$$

$$\times \left(x + iyp^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s_n}{p^2 - z_n^2} \right) \frac{dp}{z}. \tag{6.7}$$

Они несколько проще приведенных в разд. 5 при $y=y(p)$. При $y=\mathrm{const}(p)$ формулы (6.6) дают выражения (5.12)—(5.14).

Проиллюстрируем изложенную теорию несколькими примерами*. При этом воспользуемся выражениями (5.12)—(5.14) для случая $y=\mathrm{const}\,(p)$ и выражениями (6.6) для случая линейной зависимости $y(p)$, задаваемой формулой (6.3).

На рис. 3а, б показана частотная зависимость $\chi''(\nu)$ диэлектрических потерь. Рис. 3а относится к модели ОР, в которой сектор качаний 2β составляет прямой угол, а рис. 3б — к модели ОД. Рассматривается случай вращательного движения в пространстве: $j=2$ при постоянном значении параметра y; кривые *1, 2, ..., 7* построены при $y=f\{10^{-3}, 10^{-2}, \ldots, 10^3\}$, причем $f=2$ для МОР и $f=1$ для МОД.

При редких соударениях ($y \ll 1$) в случае модели ОР обращает на себя внимание существование двух максимумов $\chi''(\nu)$ — на частотах ν_D и ν_L, т. е. в дебаевской области и в области поглощения Поли. Частота ν_D первого из них определяет расчетную величину времени релаксации:

$$\tau_D^{\text{расч}} = (2\pi c \nu_D)^{-1}. \tag{6.8}$$

В то же время в модели ОД имеется лишь один** макисимум $\chi''(\nu)$. С ростом частоты соударений y этот максимум смещается (как и второй максимум $\chi''(\nu)$ в модели ОР) в сторону низких частот.

Поскольку в конденсированных средах часто наблюдаются именно два максимума восприимчивости потерь $\chi''(\nu)$, модель ОР более пригодна для описания дисперсии $\varepsilon^*(\nu)$, $\alpha(\nu)$ в таких средах, чем модель ОД.

Ситуация, однако, становится иной в более сложных системах, например, таких, как вода или вода—белок. В последней зависимость $\varepsilon''(\nu)$ проходит [17], с. 3, через ряд максимумов, располагающихся в огромной полосе частот. Диэлектрическую проницаемость подобных систем можно рассчитать, рассматривая вклад в проницаемость отдельных молекулярных подансамблей, представляющих собой фракции раствора. Вклад в $\varepsilon^*(\nu)$ каждого подансамбля можно найти с помощью описанных выше расчетных схем (5.9)—(5.11) либо (6.6).

При учете зависимости $\tau(\Omega)$, т. е. зависимости y от p, дисперсионные кривые качественно остаются такими же, как и при $y=\mathrm{const}(p)$. Тем не менее, значения параметров модельной теории (например, угла β в модели ОР), при которых частоты ν_D и ν_L достигают заданных зна-

---

* Используются результаты вычислений, проведенных Ю. П. Калмыковым (рис. 3а, б) и Т. А. Новсковой (рис. 3в, 4 и 1).

** В той же модели ОД при малых значениях y и $\nu>0$ кривая $\chi''(\nu)$ содержит два максимума, если от вращательного движения перейти к либрационному, заменив ансамбль линейных молекул (жестких ротаторов) ансамблем молекул типа симметричного волчка [14]. Таким образом, при самосогласованном ориентационном распределении, F_G, как и при дебаевском, F_D, при $y \ll 1$ релаксационный спектр возникает в тех моделях (например, в моделях ОР и ОД), в которых полярные молекулы совершают либрационное движение независимо от причин, вызывающих его.

чений, могут оказаться весьма различными: интерпретация экспериментальных спектров зависит, таким образом, от используемой модельной теории.

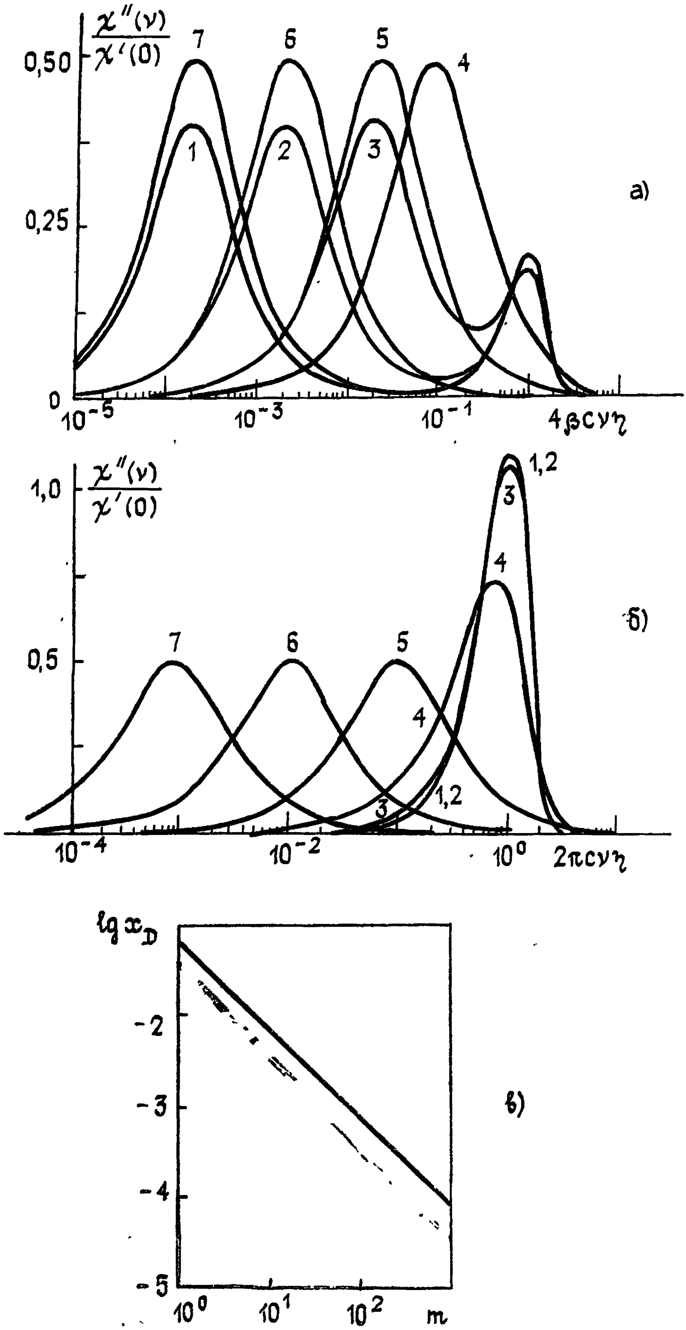


Рис. 3.

Более детальное обсуждение возможностей модели ОР дано в работе [18], где проведено и сопоставление теории с экспериментом. Здесь ограничимся лишь нахождением зависимости частоты ν_D, на которой $\chi''(\nu)$ максимально, от числа либраций m. При $j=2$ параметр m связан с $\langle y\rangle$ соотношением $\langle y\rangle=1/\sqrt{\pi}\,m\beta$ (см. формулу (6.5)). При этом расчете для $y(p)$ взята зависимость (6.3). Мы видим, что нормированная частота поля $x_D = 2\pi c\eta\nu_D$ уменьшается при увеличении числа либраций m, соответственно при этом расчетная величина времени релаксации τ_D увеличивается: $\tau_D^{\text{расч}} = \eta/x_D$.

Качественно этот результат следует и из зависимостей $\chi''(x)$, показанных на рис. 3а.

При функции $y(p) = p/2m\beta$ для типичного случая одной либрации ($m=1$) на рис. 1 и 4 приведены примеры применения выражений (1.3), (6.7) для расчета восприимчивости χ_G^* в модели ОР. На рис. 1 при $\beta = \pi/4$ показаны частотные зависимости $\varepsilon'(\nu)$, $\varepsilon''(\nu)$ и $\alpha(\nu)$; в последней из них поглощение α считалось пропорциональным $x\chi''(x)$, где $x = 2\pi c\eta\nu$. На рис. 4 представлена диаграмма Коул-Коула $\varepsilon''(\varepsilon')$, построенная для фтороформа CHF_3 при нескольких значениях температуры T. Параметр модели β определен из критерия $\alpha_L^{\text{теор}} = \alpha_L^{\text{эксп}}$.

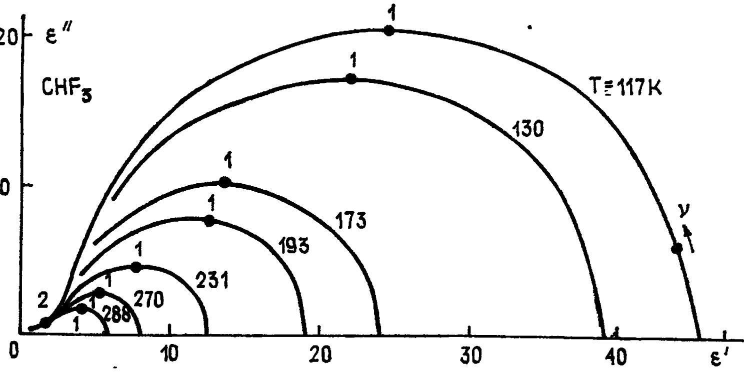


Рис. 4.

Взятым значениям T соответствуют следующие значения амплитуды либраций β и экспериментальных [19] значений ε_s и n_∞^2:

$T=117$	130	173	193	231	270	288 K
$\beta=15{,}9$	17,5	22,4	25,9	33,2	40,1	44,6
$\varepsilon_s=45{,}8$	39,2	24,0	19,2	12,6	8,1	6,0
$n_\infty^2=1{,}82$	1,81	1,74	1,69	1,60	1,47	1,38

Момент инерции $I = 81 \cdot 10^{40}$ *г·см²*. Цифрами *1* и *2* на рис. 4 помечены точки, соответствующие дебаевской частоте ν_D и частоте максимального поглощения α_L. Существенное отклонение от дебаевской окружности заметно лишь при частоте излучения $\nu > \nu_L$. В координатах рис. 4 область $\nu > \nu_L$ занимает лишь малую часть диаграммы, тогда как в координатах $\{x, \alpha\}$ она видна гораздо лучше (см. рис. 1в). Добавочные аргументы в пользу рассмотренной однопараметрической теории, в которой при предположении, что $m=1$, единственным свободным параметром модели является амплитуда либраций β, приведены в работе [18].

Итак, в работе получены следующие результаты.

1) Применительно к случаю стандартного распределения (1.5), в котором параметр τ не зависит от Ω (т. е. $y = \eta/\tau$ не зависит от $p = \eta\Omega$), в работе развит подход к вычислению восприимчивости $\chi^* = \chi^*_G$, основанный на предположении Гросса об отсутствии переориентаций диполей за время соударения. Получена аналитическая формула для восприимчивости в модели ограниченных ротаторов (см. формулы (5.12), (5.14б) для $j=2$). По сравнению со случаем $j=1$ движения в плоскости, рассмотренным в работе [4], площадь поглоще-

ния возрастает вдвое и увеличивается частота ν_L максимума поглощения. При $j=2$ теоретические зависимости $\alpha(\nu)$, получаемые для данной модели ОР, удается согласовать с экспериментальными путем подбора параметров модели β и τ. В то же время для плоского движения, т. е. с помощью формул (5.12), (5.14а), согласия теории и эксперимента не удается достичь [7], не скорректировав саму теоретическую зависимость $L(\nu)$ в (5.12). Это свидетельствует о большей адекватности подхода, рассматривающего либрации полярных молекул в пространстве.

2) При том же предположении о соударениях ($\tau=\tau(\boldsymbol{p}_0)$) получены общие выражения для восприимчивости χ_G^* при самосогласованном ориентационном распределении F_G, применимые при произвольной зависимости $\Psi(t_v)$ и связывающие χ_G^* с комплексной мощностью Q, забираемой у поля частицами в единичном объеме среды. Для нахождения восприимчивости необходимо найти решение уравнения баланса (3.1), удовлетворяющее критерию (3.8), и вычислить χ_G^* из выражения (2.6), наложив на распределение $W(\boldsymbol{p}_0)$ по импульсам условие (3.9).

Указанные процедуры были выполнены для случая показательного распределения (1.5), параметр которого τ принят зависящим от начальной угловой скорости ротаторов (либраторов) Ω. Таким путем для восприимчивости χ_j^* моделей ОД и ОР получены аналитические выражения (5.8)—(5.11).

Значения параметров моделей, при которых частота ν_L максимального поглощения α_L и частота ν_D максимальной величины диэлектрических потерь χ_G'' принимают заданные значения, оказываются, вообще говоря, другими, чем в варианте теории (5.12)—(5.14), применимом при $y=\mathrm{const}\,(p)$.

3) Формулы (5.10), (5.11б), полученные для модели ОР, и их упрощенный вариант (6.6), (6.7) применимы к неассоциированным полярным жидкостям.

Для описания проницаемости $\varepsilon^*(\nu)$ более сложных систем, например системы вода—белок, можно использовать некоторую комбинацию выражений, полученных в разд. 5, 6 работы для моделей ограниченных ротаторов и обобщенной диффузии.

Автор выражает признательность Т. А. Новсковой, Ю. П. Калмыкову и А. М. Кукебаеву за представленные результаты численных расчетов и обсуждение работы, а также Ю. А. Любимову за полезные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans M. W. et al. Molecular dynamics and theory of broad-band spectroscopy. — N. Y.: Wiley, 1982. — 866 p.
2. Brot C., Darmon I. — Molecular Phys., 1971, **21**, № 5, p. 785.
3. Гайдук В. И., Калмыков Ю. П., Цейтлин Б. М. — Радиотехника и электроника, 1979, **24**, № 6, с. 1170.
4. Калмыков Ю. П. — Радиотехника и электроника, 1983, **28**, № 12, с. 2459.
5. Gaiduk V. I., Kalmykov Yu. P. — J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 1981, **77**, № 6, p. 929.
6. Janik J. A. et al. — Mol. Cryst. Liq. Cryst., 1983, **98**, № 1—4, p. 67.
7. Калмыков Ю. П., Красножен А. П., Гайдук В. И. В кн.: Эффекты нетеплового воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты. / Под ред. Н. Д. Девяткова. — М.: ИРЭ АН СССР, 1979, с. 182.
8. Справочник по специальным функциям. / Под ред. М. Абрамовица, И. Стигана. — М.: Наука, 1979.
9. Гайдук В. И. Физические основы электроники сверхвысоких частот. — М.: Сов. радио, 1971.
10. Гайдук В. И. Теория диэлектрической дисперсии полярных сред. Учебное пособие. — М.: Физико-технич. ин-т, 1980.
11. Гайдук В. И., Цейтлин Б. М. — Радиотехника и электроника, 1980, **25**, № 2, с. 352.

12. Gross E. P. — J. Chem. Phys., 1955, 3, № 8, p. 1415.
13. Гайдук В. И. и др. В кн.: Эффекты нетеплового воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты. / Под ред. Н. Д. Девяткова. — М.: ИРЭ АН СССР, 1979, с. 211.
14. Gordon R. J. — J. Chem. Phys., 1966, 44, № 3, p. 1830.
15. Ikawa S. et. al. — J. Chem. Phys., 1980, 47, № 1, p. 65.
16. Бурштейн А. И., Темкин С. И. Спектроскопия молекулярного вращения в газах и жидкостях. — Новосибирск: Наука, 1982.
17. Grant E. H., Sheppard R. J., South G. P. Dielectric Behaviour of Biological Molecules in Solution. — Oxford: Clarendon Press, 1978.
18. Новскова Т. А. и др. Однопараметрическая модель диэлектрической релаксации в полярных жидкостях. — Изв. вузов — Радиофизика (в печати).
19. Gershel A. et al. — Mol. Phys., 1976, 32, № 3, p. 679.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
17 августа 1984 г.

DIELECTRIC RELAXATION IN AN ENSEMBLE OF LINEAR MOLECULES WITH VARIOUS STATISTICS OF COLLISIONS

V. I. Gajduk

Analitical expressions for complex susceptibility are obtained which are applicable for condense media. As a rule for such problems the exponential distribution $\Psi=(1/\tau)\exp(-t_v/\tau)$ of polar molecules over time intervals t_v between collisions is used where the life-time τ is supposed to be independent of angular rotator velocity Ω. In this paper the parameter τ is considered to depend on Ω which is a characteristic of condense media. Formulae for dispersion $\chi^*(\omega)$ are obtained for the models of confined rotator and extended diffusion (for rotators on plane and in space).

If a dipole performs many librations during time-interval τ, then maximum of the dependence $\chi''(\omega)$ shifts considerably to low frequencies. This theoretical result corresponds to the experimental increase of the Debye relaxation time τ_D in ice or in systems with bound water molecules or in many others of such sort.

Примечание при корректуре. При движении ротаторов в пространстве более точные, чем (5.9) и (5.10), выражения для восприимчивости $\chi^*=\chi^*_\Omega$ имеют вид

$$\chi^*_{(\text{МОД})} = -\frac{G}{\langle 1/y\rangle}\int\limits_0^\infty \frac{W_z}{g-z^2}\left[\frac{z}{y(g-z^2)} + i\hat{A}\right] dg,$$

$$\chi^*_{(\text{МОР})} = -\frac{G}{\langle 1/y\rangle}\int\limits_0^\infty \frac{W}{y}\left[\sum_{n=1}^{\infty}\frac{s_n z_n^2}{(g-z_n^2)^2} + \frac{iy\hat{A}}{z}\left(g\sum_{n=1}^{\infty}\frac{s_n}{g-z_n^2} - 1\right)\right] dg.$$

Эти выражения переходят в (5.9) и (5.10), если в формулы для $\hat{A}(x)$ внести под знак интеграла $(1/y)\langle 1/y\rangle$, что не вносит большой погрешности при достаточно слабой зависимости частоты соударений y от скорости вращения молекул $p=\eta\Omega$.
