

УДК 539 072 537 226

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ И ДИК СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ ($0 < \nu < 1000 \text{ см}^{-1}$): РАСЧЕТ ИЗ АНАЛИТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННЫХ РОТАТОРОВ/ОБОБЩЕННОЙ ДИФFUЗИИ

В. И. Гайдук, В. Д. Гуськова, Т. А. Новскова

Развита аналитическая модель вращательного движения молекул жидкой воды, позволившая вычислить спектры $\epsilon^*(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ комплексной диэлектрической проницаемости и поглощения в полосе частот ориентационной поляризации. Молекулы с ослабленными водородными связями рассмотрены в рамках модели обобщенной диффузии (ОД), а молекулы, имеющие тетраэдрическое окружение, — в рамках модели ограниченных ротаторов (ОР). Параметры модели ОР/ОД, обеспечивающие качественное согласие теории с экспериментом, не противоречат предположению о том, что вода имеет квазикристаллическую структуру, и позволяют рассчитать температурную зависимость коэффициента самодиффузии воды. Изложенный подход позволяет предсказывать спектры $\epsilon^*(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ в области частот субмиллиметрового диапазона ($\nu > 20 \text{ см}^{-1}$), в котором теория Дебая неприменима.

1. Модель ограниченных ротаторов/обобщенной диффузии (ОР/ОД). В работе рассчитывается спектр $\epsilon^*(\nu) = \epsilon' + i\epsilon''$ комплексной диэлектрической проницаемости и спектр

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu \text{Im} \{ \sqrt{\epsilon^*(\nu)} \} \quad (1)$$

коэффициента поглощения жидкой воды в полосе частот $0 < \nu < 1000 \text{ см}^{-1}$. В этой полосе диэлектрические потери обусловлены переориентациями молекул H_2O . Последние рассматриваются как жесткие либраторы или ротаторы, имеющие фиксированные значения дипольного момента μ и момента инерции I , $\nu = \omega/2\pi$, ω — угловая частота излучения, c — скорость света, $*$ — символ комплексного сопряжения. Для частот $\nu > 20 \text{ см}^{-1}$ модель [1] вращательной диффузии Дебая неприменима*, так как согласно этой модели коэффициент поглощения α выходит на плато $\alpha_\infty = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / c\tau_D \sqrt{\epsilon_\infty}$, а экспериментальная [2-4] зависимость $\alpha(\nu)$ имеет два максимума поглощения α_R и α_L , величины которых гораздо больше значения α_∞ (см. рис. 1а, ϵ_s — статическая проницаемость, ϵ_∞ — высокочастотный предел зависимости $\epsilon'(\nu)$ для релаксационного (дебаевского) спектра, τ_D — время дебаевской релаксации). Метод численного моделирования [5, 6] также не позволяет пока описать характерную двухгорбую кривую поглощения, показанную на рис. 1а, хотя и приближается к ней [5]. Качественное согласие зависимостей $\epsilon^*(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ с экспериментальными было достигнуто в работах [7, 8], где, исходя из общей идеи Самойлова [9], рассматривался вклад в проницаемость $\epsilon^*(\nu)$ вращательного движения молекул H_2O двух типов, L и R — либраторов и ротаторов. Либраторы моделируют молекулы воды с «нормальными» водородными связями, имеющими тетраэдрическое окружение, а ротаторы — молекулы H_2O с ослабленными Н-связями. В [7, 8] либраторы рассматривались в рам-

* В теории Дебая пренебрегается инерционностью молекул, благодаря которой в интервале времени τ между соударениями происходит группировка либраторов (ротаторов) в сгустки, отбирающие энергию у поля излучения $E(t)$.

ках модели [10] ограниченных ротаторов (ОР), где вклад в комплексную восприимчивость $\chi^*(\nu) = \chi' + i\chi''$ считается обусловленным вращательными качаниями диполя в прямоугольной потенциальной яме шириной $2\beta_L$ при упругом отражении от «стенок» сектора качаний. В модели ОР либрации совершаются в течение времени τ_L , после чего происходит мгновенное соударение, изменяющее величину кинетической энергии либратора $I\Omega^2/2$. Молекулы группы R в [7,8] рассматривались в рамках модели свободного вращения.

В данной работе используется описание, близкое к [7,8], с тем существенным отличием, что ротаторы R рассматриваются в рамках модели [11,10] обобщенной диффузии (ОД), в которой время τ_R между соударениями, прерывающими свободное вращение, считается конечным (в [7,8] принималось, что $\tau_R = \infty$). Этот подход назовем моделью ОР/ОД. Заметим, что τ_R и τ_L имеют смысл времени корреляции угловой скорости молекул групп R и L .

2. Расчетная схема и результаты вычислений. Спектральные зависимости $\varepsilon^*(\nu)$ и $\chi^*(\nu)$ связаны друг с другом соотношением

$$\varepsilon^*(\nu) = 4\pi\chi^*(\nu) + n_\infty^2, \quad (2a)$$

в котором n_∞ — оптический показатель преломления ($n_\infty^2 = 1,7$). Расчетным путем будет определяться относительная величина восприимчивости $\chi^*(\nu)/\chi^*(0)$. При этом спектр $\varepsilon^*(\nu)$ можно найти из выражения*

$$\varepsilon^*(\nu) = n_\infty^2 + (\varepsilon_s - n_\infty^2)\chi^*(\nu)/\chi^*(0) \quad (2б)$$

путем введения добавочного (определяемого экспериментально) параметра — статической проницаемости ε_s .

Выражение для восприимчивости $\chi^*(\nu)$ запишем, предполагая, что время жизни τ_R , τ_L фракций воды может зависеть от угловой скорости молекулы Ω [10]:

$$\chi^*(\nu) = G[(1-r)D_L(\nu)L_L(\nu) + rD_R(\nu)L_R(\nu)], \quad (3)$$

$$G = \mu^2 N / 3k_B T,$$

где G — константа, N — концентрация, k_B — постоянная Больцмана, T — температура, r — доля молекул фракции R , которая считается пропорциональной времени жизни τ_R ,

$$r = \tau_R / (\tau_R + \tau_L). \quad (4)$$

Коэффициенты $D(\nu)$ обусловлены неколлинеарностью векторов $E(t_0)$ и $\mu(t_0)$ в начальные моменты t_0 (т. е. в моменты сразу после соударений), а коэффициенты $L(\nu)$ — возмущением закона движения частиц полем $E(t)$ в интервалах времени τ_L и τ_R между соударениями:

$$D_k(\nu) = 1 + (\tau_D/\tau_k)(1 - 2\pi i c \nu \tau_D)^{-1}, \quad k = L, R; \quad (5)$$

$$L_L(\nu) = \int_0^\infty dp^2 W p^2 \sum_{n=1}^\infty \frac{s_n(f_L)}{p^2 - f_L^2(x + iy_L)^2 n^{-2}}, \quad (6a)$$

$$L_R(\nu) = \int_0^\infty \frac{W p^2 dp^2}{p^2 - (x + iy_R)^2}, \quad (6б)$$

где переменная интегрирования $p^2 = \eta^2 \Omega^2$ — нормированная вращательная энергия молекулы H_2O , $\eta = (I/2k_B T)^{1/2}$, $s_n(f) =$

* Этот подход можно назвать качественным моделированием, тогда как подход, использующий соотношение (2a), — количественным моделированием. В нашем случае (для воды) расчет из (2б) дает результаты, практически совпадающие с (2a), то же дает и учет внутреннего поля (см. п. 7).

$$= 2 \left[\frac{2f \sin((\pi/2)(n-f))}{\pi n^2 - f^2} \right]^2 - \text{амплитуды Фурье либрационного движе-$$

ния в секторе качаний $2\beta_L$, $f_L = 2\beta_L/\pi$, $W = \exp(-p^2)$ — максвелловское распределение молекул по вращательным энергиям, $x = \omega\eta$ и $y = \eta/\tau$ — нормированные частоты поля и соударений.

В формуле (3) функции $D(\nu)$ определяют закон дисперсии в области релаксационного спектра ($\nu < 1/2\pi\tau_{LD}$). Грубо его можно считать обусловленным столкновениями молекул. Функции $L(\nu)$ определяют вид спектра вблизи максимума коэффициента поглощения. Эта часть спектра обусловлена резонансными процессами, а именно близостью частоты поля к частоте периодического либрационного (или вращательного) движения полярных молекул группы L или группы R .

Вычисления проводились для двух расчетных схем (А и Б):

В варианте А* — при функции $y(p)$ вида [13]

$$y_k(p) = \frac{1}{2\beta_k m_k} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} \exp(-p^2) + \left(p + \frac{1}{2p}\right) \operatorname{erf}(p) \right], \quad (7)$$

$$\operatorname{erf}(p) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^p \exp(-t^2) dt,$$

где $m_R = 1$, $2\beta_R$ — средний угол поворота ротаторов за время τ_R , а m_L примерно равно числу либраций, совершаемых за время τ_L . Времена τ_k находятся усреднением частоты соударений (7):

$$\tau_k = \eta \int_0^\infty dp^2 W / y_k(p), \quad k = L, R.$$

В варианте Б частота соударений y предполагается не зависящей от угловой скорости диполя p :

$$y = \text{const}(p), \quad \text{так что } \tau = \eta/y.$$

Параметрами модели в вариантах А, Б были соответственно

$$\beta_L, m_L, \beta_R \quad (8a)$$

и

$$\beta_L, y_L, y_R. \quad (8б)$$

Они подбирались по характерным точкам ν_L , α_L , ν_R экспериментальных [2-4] спектров воды.

Данные, использованные при расчете, и результаты последнего приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1—3. Кроме того, были найдены аппроксимирующие выражения для температурных зависимостей экспериментальных параметров и найденных параметров модели (табл. 3). Их использование в комбинации с расчетными формулами (1)—(7) позволяет описать эволюцию спектров $\epsilon^*(\nu)$ и $\alpha(\nu)$ при изменении температуры.

Расчет по схеме А дает несколько лучшее согласие с экспериментом, чем по схеме Б, где в области частоты ν_R максимум и минимум функции $\alpha(\nu)$ выражены менее резко (ср. рис. 1а и 1б). Впрочем, в обоих вариантах нашей расчетной схемы параметры модели ОР/ОД оказались близкими (табл. 2). При комнатной (27°С) и повышенной (50°С) температурах согласие с экспериментом спектров $\alpha(\nu)$ и $\epsilon^*(\nu)$ оказалось удовлетворительным, а при пониженной температуре оно хуже (вблизи ν_R), так как расчет дает менее глубокий минимум поглощения, $\alpha(\nu)$, чем наблюдается экспериментально (рис. 1а). Кроме

* Для варианта А более точная теория дисперсии $\chi^*(\nu)$ для систем либраторов и ротаторов дана в [10]. Для простых жидкостей вариант Б рассмотрен в [14].

того, при всех значениях T в области частот $\nu \sim 100 \text{ см}^{-1}$ диэлектрические потери ϵ'' оказались завышенными (рис. 1в).

Таблица 1

Диэлектрические и ДИК спектры жидкой воды: экспериментальные [2-4, 23] данные (э) и результаты расчета (т), τ_D в пс, α и ν — в см^{-1} , $\nu_{R,L}^{(k)}$ — точки максимумов k ($k=k_R$ и $k=k_L$), $k=\text{Im}(\nu_{\epsilon}^*)$

T, °C	ϵ_s (э)	τ_D (э)	ϵ_∞ (э)	Релакс. спектр		
				ν_D^{**} (э)	ϵ_D^{***}	
					(э)	(т)
1÷4	88,3*	17,9*	4,46 [†]	0,29	42	42
27	76,8	7,33	4,2	0,72	36,3	36
50	70	4,80	4,13	1,1	33	32,3

T, °C	Полоса ν_R				Полоса ν_L				
	ν_R (э)	α_R (э)	$\nu_R^{(k)}$ (т)	k_R (т)	ν_L (э)	α_L (э)	$\nu_L^{(k)}$ (э)	k_L	
								(э)	(т)
1÷4	190	849	126	0,438	710	3840	590	0,42	0,41
27	190÷200	1445	126	0,684	670	3300	570	0,43	0,43
50	—	—	158	0,737	630	3246	560	0,43	0,45

* для 0° C из [23];

** б) расчет по формуле $\nu_D = 1/2 \pi c \tau_D$;

*** расчет из (9) при ϵ_s , ϵ_∞ , τ_D из табл. 1.

Отметим также совпадение (рис. 1в) теории с дебаевской зависимостью

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) (1 - 2\pi i c \nu \tau_D)^{-1} \quad (9)$$

в области низких частот ($\nu \leq 1/2 \pi c \tau_D$), что в известной мере предопределено нашей расчетной схемой, содержащей экспериментальный параметр τ_D , см. формулу (5). Однако наше описание не нуждается во введении параметра ϵ_∞ и, устраняя «дебаевское плато» (на рис. 1а оно показано штриховыми линиями), применимо и при частотах ν , существенно превышающих $\nu_D = 1/2 \pi c \tau_D$.

3. Обсуждение результатов. Излагаемая ниже интерпретация данных расчета существенно связана с использованным при этом расчете допущением (4) о равенстве доли r отношению времен жизни $\tau_R/(\tau_R + \tau_L)$. Тем самым в основе нашего подхода лежит предположение о том, что молекулы H_2O последовательно совершают то либрации в секторе $2\beta_L$, то повороты на значительный угол $2\beta_R$.

1. На частотах вблизи ν_L и на более высоких частотах спектры определяются Н-связанными молекулами H_2O , а на более низких частотах — молекулами H_2O с ослабленными водородными связями. Подчеркнем, что вращательное движение молекул может сопровождать* трансляционное движение центра масс молекул воды.

* Это отмечалось, например, в [5]. Однако, как и подход [7], наш анализ выявляет грубый эффект квазирезонансного поглощения системы полярных молекул, имеющих постоянный дипольный момент μ , тогда как в работе [5] оценивалось поглощение, обусловленное индуцированными дипольными моментами, возникающими при взаимодействии (при «соударениях») молекул H_2O друг с другом.

Параметры модели ОР/ОД

Вариант расчета	Фракция R				Фракция L				
	T, К	r, %	τ _R , пс	2β _R , град	⟨y _R ⟩*	τ _L , пс	2β _L , град	m _L	⟨y _L ⟩*
А	277	5,45	0,3	566	0,146	5,4	40	245,6	0,0085
	300	11,3	0,26	493	0,168	2	45,8	84,4	0,02
	323	14,16	0,21	412	0,201	1,27	50	50	0,033
Б	277	5,16	0,30	—	0,154	5,27	40	—	0,0084
	300	10,2	0,26	—	0,181	2,05	44	—	0,0205
	323	13,5	0,21	—	0,213	1,23	54	—	0,0332

$$* \langle y_{R, L} \rangle = \begin{cases} \int_0^{\infty} W y_{R, L} d\rho^2 & \text{— вариант А} \\ y_{R, L} & \text{— вариант Б} \end{cases}$$

Аналитическая аппроксимация экспериментальных данных и параметров модели экспоненциальной* зависимостью вида $\Phi \neq a_{\phi} \exp(b_{\phi}/T)$

φ	Экспериментальные данные				Параметры модели				
	e _s	τ _D , пс	ε _∞	r	β _R , рад	m _L	β _L , рад	τ _R , пс	τ _L , пс
a _φ	19,61	1,5342 · 10 ⁻³	2,5996	51,316	0,54288	2,9877 · 10 ⁻³	1,6897	1,8060 · 10 ⁻⁴	2,5326 · 10 ⁻²
b _φ	410,44	2578,2	149,51	—1878,4	614,43	3116,8	—435,55	2836,4	688,88

* Константы a_φ и b_φ найдены по методике [24].

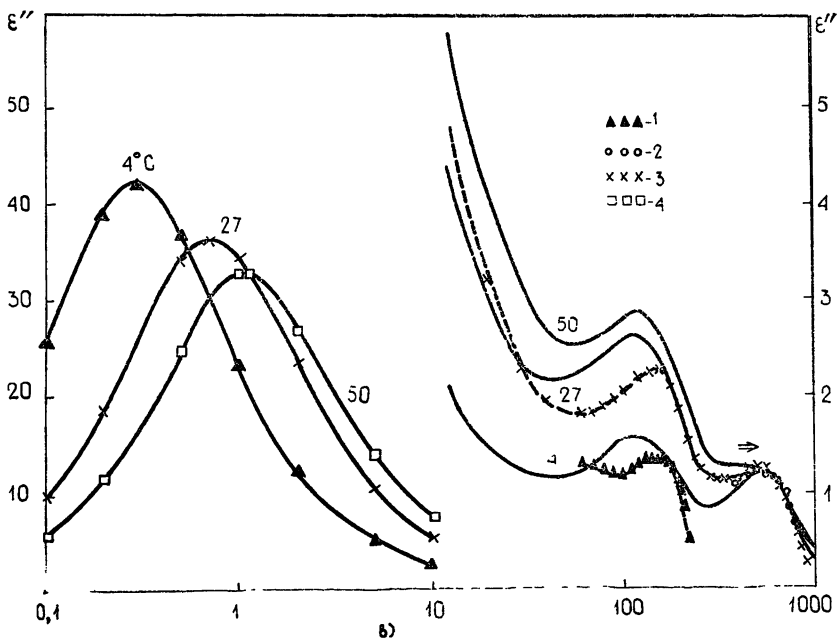
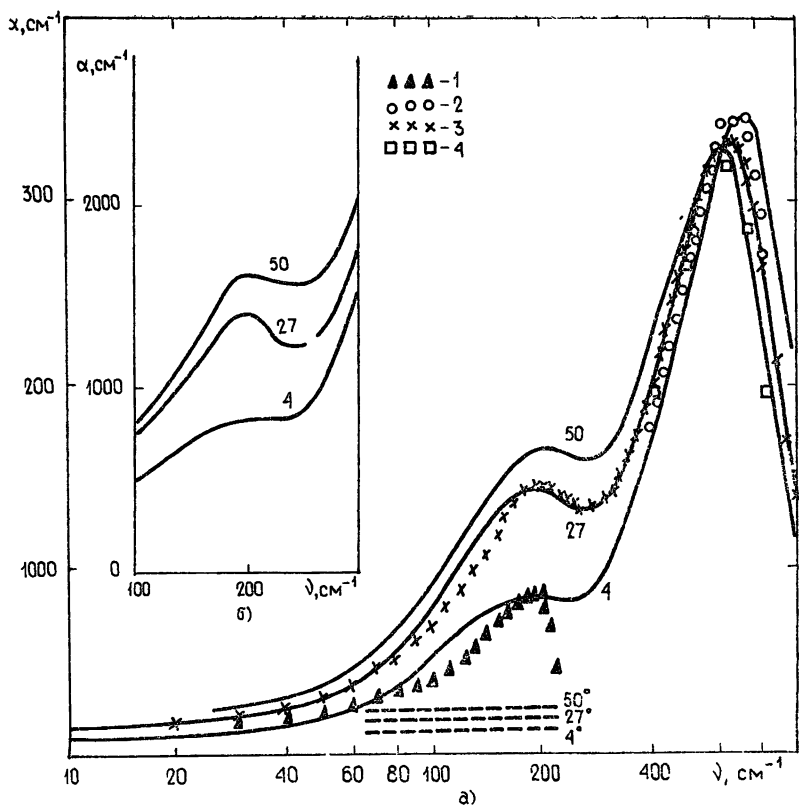


Рис. 1. Частотные зависимости коэффициента поглощения (а, б) и мнимой части диэлектрической проницаемости (в) для жидкой воды. Сплошные линии — расчет по формулам (1)–(5)

а) при $y(p)$ из (6) (вариант А), б) при $y = \text{const}(p)$ (вариант Б), в) при $y(p)$ из (6) (вариант А) Эксперимент: 1, 2, 3, 4 для $T=4, 1, 27$ и 50°C из [2, 3, 4] и [3] соответственно. Штриховые линии — значения α_∞ . На рис. 1 в при $\nu > 10 \text{ cm}^{-1}$ масштаб по оси ординат увеличен на порядок.

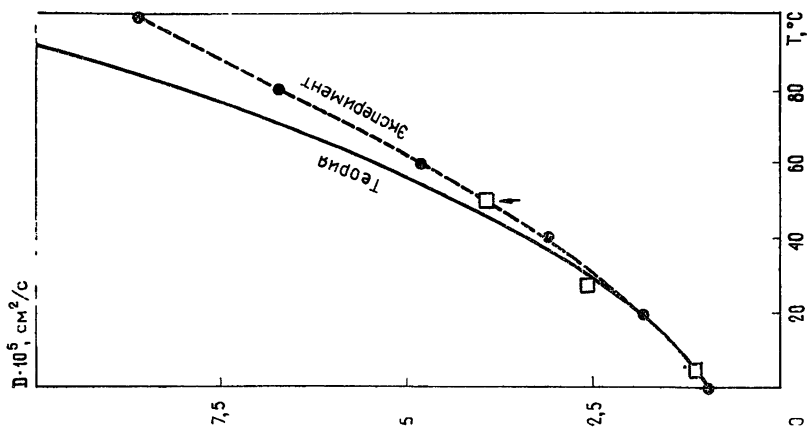


Рис. 2.

Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии от температуры. Сплошные линии — расчет из (10) с помощью аппроксимирующих формул табл. 3. Квадратики — расчетные из (10) значения D по данным табл. 2. Штриховые линии — экспериментальная зависимость $D(T)$ из [6].

Рис. 3. Температурные зависимости параметров модели ОР/ОД, найденные из аппроксимирующих формул табл. 2. Участки кривых, выходящие за пределы изученного диапазона температур, показаны точками.

а) зависимости от T времен жизни и доли дефектов структуры; б) зависимости от T числа и амплитуды либраций (m_L, β_L), а также угла поворота рогагаторов (β_R)

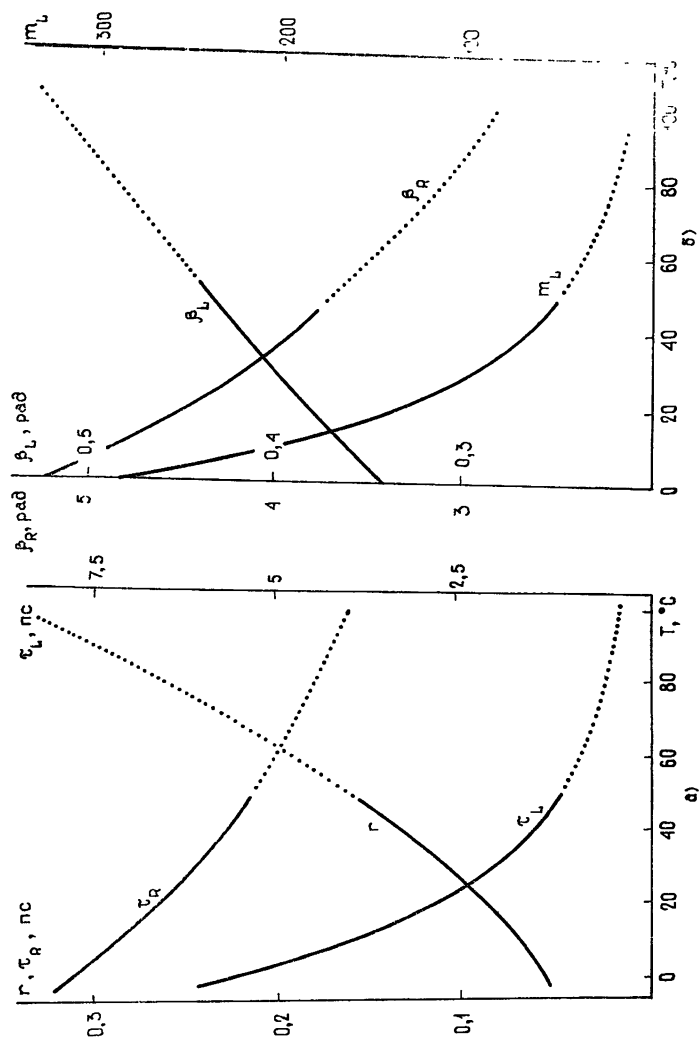


Рис. 3.

2. Как величина сектора качаний ($2\beta_L = 40-50^\circ$), так и слабая зависимость β_L от T отвечают представлению [9, 15-17] о тетраэдрическом окружении молекул H_2O в жидкой воде*, а существенно большая величина угла поворота $2\beta_R$ молекул H_2O с ослабленными Н-связями — представлению об ажурности структуры воды. В нашей расчетной схеме согласие с экспериментом спектра $\alpha(\nu)$ достигается при значениях τ_L (единицы пикосекунд), соизмеримых с дебаевским временем τ_D . За время τ_L либраторы совершают сотни (при $4^\circ C$) или десятки (при 27 и $50^\circ C$) вращательных качаний в состоянии локальной упорядоченности структуры воды, поворот же ротаторов на угол $2\beta_R$ происходит за время порядка долей пикосекунды ($\tau_R \ll \tau_L$). При увеличении T от 4 до $50^\circ C$: а) второе (от $5,5$ до 14%) возрастает доля r молекул, характеризующих неупорядоченное состояние воды, б) время τ_L сильно уменьшается и в) время τ_R изменяется слабо. Зависимость $\tau_L(T)$ характеризует свойства некоторой совокупности молекул, охваченных сеткой Н-связей, и является показателем прочности структуры воды, а зависимость $\tau_R(T)$, по-видимому, отражает процесс перемещения молекулы H_2O в ближайшую пустоту («дефект» квазирегулярной сетки Н-связей).

3. Последнее соображение подтверждается оценкой коэффициента самодиффузии D :

$$D = \frac{1}{6} \lim_{\delta t \rightarrow \infty} \left\langle \frac{\Delta l^2}{\delta t} \right\rangle \simeq \frac{1}{6} \left[\frac{r \Delta l_R^2}{\tau_R} + (1-r) \frac{\Delta l_L^2}{\tau_L} \right], \quad (10)$$

где Δl^2 — квадрат смещения центра масс молекулы H_2O и Δl_R^2 , Δl_L^2 — соответствующие усредненные величины для фракций R и L . Если воспользоваться значениями параметров τ , τ_R , τ_L из табл. 2 и 3 (для определенности рассматривается вариант A), то, как показывает анализ, теоретические зависимости $D(T)$ можно согласовать с экспериментальными, если считать, что смещения Δl_R и Δl_L не зависят от температуры. Положим для простоты, что $\Delta l_L = 0$, $\Delta l_R = \Delta l$, Δl — эффективный параметр модели, который мы определим при одном значении T (например, при $T = 50^\circ C$), приравняв (10) экспериментальной величине [16]

$D(T = 50^\circ C) = 3,94 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Таким путем находим $\Delta l \simeq 1,87 \text{ \AA}$, т. е. Δl порядка межмолекулярных расстояний в жидкой фазе**. Теоретическая, из (10), зависимость $D(T)$ иллюстрируется рис. 2. Удовлетворительное согласие с экспериментом может служить подтверждением внутренней согласованности модели ОР/ОД.

На рис. 3 даны температурные зависимости параметров модели (кривые за пределами интервала $[0; 50^\circ C]$, полученные методом аппроксимации по формулам табл. 3, показаны точками). При $T = 100^\circ C$ можно ожидать увеличения доли дефектов r до $\approx 30\%$; при этом отношения τ_L/τ_R и β_R/β_L еще должны превосходить единицу ($\approx 2,3$ и $5,4$ соответственно), что согласуется с представлением о существовании Н-связей в воде при повышенных температурах (см. рис. 4).

4. Характер температурной зависимости доли дефектов, r , наводит на мысль, что молекулы фракции R с ростом T пополняются за счет быстрых частиц, преодолевающих сравнительно невысокий потенциальный барьер, обусловленный водородными связями. При этом вращательное и поступательное движения молекул группы R считаются происходящими одновременно, что и позволяет говорить о вращательных

* Величина угла либраций $\beta_L = 22-25^\circ$ находится в пределах экспериментально найденной области нечувствительности энергии водородной связи к изменению ее угла. Авторы признательны Ю. И. Хургину, обратившему внимание на это обстоятельство.

** Если принять альтернативное предположение, что $\Delta l_L = \Delta l_R = \Delta l$, то тот же результат (рис. 2) получим при $\Delta l = 1,32 \text{ \AA}$. В этом случае оба подансамбля молекул вносят одинаковый вклад в величину $D(T)$, так как, согласно (4), $r/\tau_R = (1-r)/\tau_L$.

трансляциях [5, 18, 19] молекул в жидкой фазе. Отметим, что в нашей работе рассмотрены подансамбли частиц, вращательная энергия которых распределена в интервале от 0 до ∞ , и у нас отсутствует физический параметр, позволяющий различить частицы двух групп. По-видимому, дальнейшим развитием изложенного подхода может быть модель, рассматривающая молекулы с энергией g от нуля до некоторой критической ($g_{кр}$) как подансамбль либраторов (с учетом распределения угла качаний β), а с энергиями от $g_{кр}$ до ∞ — ротаторов. Нормированная вращательная энергия $g_{кр} = I\Omega_{кр}^2/2k_B T$ должна примерно соответствовать высоте потенциального барьера.

5. Изложенные качественные соображения и примерная величина доли r дефектов структуры согласуется с представлениями, развитыми для класса «смешанных» моделей воды [9, 5, 17]. С другой стороны, τ_R имеет порядок времени между последовательными трансляциями, а τ_L — между моментами разрыва Н-связи [18] (в работе [18] эти времена оценивались в рамках модели коллективных движений воды).

6. Заметим, что описание диэлектрической релаксации воды в области первого пика поглощения ($\nu \sim \nu_R$) и на более низких частотах возможно и в рамках модели ОР [12]. Результат [12] подсказывает принципиальную возможность замены рассмотренной здесь модели ОР/ОД моделью ОР/ОР, в которой полосы ν_R и ν_L по предположению обусловлены двумя связанными друг с другом группами либраторов (см. также [17]). В этом случае существенное (на 30—40 см^{-1}) смещение центра полосы ν_R по сравнению с положением $\nu_R^{нар} \approx 160 \text{ см}^{-1}$ водяного пара можно считать обусловленным взаимодействием молекул H_2O друг с другом. В модели ОР/ОР двухгорбая кривая поглощения $\alpha(\nu)$ может сохраниться и при существенном (на порядки) увеличении обоих времен жизни (τ_L и τ_R), что в принципе позволяет описать диэлектрическую релаксацию различных модификаций воды (например, связанной белком воды) и льда [16, 20]. Согласно качественной трактовке, данной в [19], индивидуальные вращательные трансляции, характерные для молекул воды, во льду переходят в индивидуальные вращательные осцилляции, обладающие (в отличие от трансляций) координатной устойчивостью, что влечет не только количественные, но и качественные* отличия [20] спектра $\alpha(\nu)$ во льду от спектра поглощения воды. Поэтому случай льда требует специального рассмотрения.

7. Найдем отношение χ_s^L/χ_s^R величин ориентационных статических восприимчивостей, обусловленных молекулами групп L и R соответственно. Полагая в (3), (5), (6) частоту $\nu=0$, получаем

$$\frac{\chi_s^L}{\chi_s^R} = \frac{(\epsilon_s - n_\infty^2)_L}{(\epsilon_s - n_\infty^2)_R} = \frac{(1 + \tau_D/\tau_L)(1 - r) \sum_{n=1}^{\infty} s_n(f) L_L(0)}{(1 + \tau_D/\tau_R)r L_R(0)}. \quad (11)$$

Из-за малости $\langle y_L \rangle$ (табл. 2) квадратуру $L_L(0)$ можно заменить единицей, при этом сумма по n сходится: $\sum_{n=1}^{\infty} s_n(f_L) = 1 - \sin^2 \beta_L/\beta_L^2$. В итоге с учетом (4) имеем

$$\frac{(\epsilon_s - n_\infty^2)_L}{(\epsilon_s - n_\infty^2)_R} = \frac{(1 + \tau_L/\tau_D)(1 - \sin^2 \beta_L/\beta_L^2)}{(1 + \tau_R/\tau_D)L_R(0)}. \quad (12)$$

Поскольку $\langle y_R \rangle < 1$ (табл. 2), $L_R(0)$ также близко к единице и может быть оценено выражением

$$L_R(0) = 1 - y^2 e^{y^2} E_1(y^2) = 1 - y^2 e^{y^2} [\ln y^2 - \gamma + y^2], \quad (13)$$

* Например, повышение частот ν_R и ν_L , изменение соотношения интенсивностей α_R и α_L (в воде $\alpha_R < \alpha_L$, во льду $\alpha_R > \alpha_L$), расщепление полосы ν_R на две, изменение характера температурных зависимостей $\alpha_R(T)$, $\nu_R(T)$ и $\nu_L(T)$.

где $\gamma = 0,577216$ и $y^2 = \langle y_R^2 \rangle$. При $T = \{4; 27; 50^\circ \text{C}\}$ из (12), (13) находим, что отношение (12) составляет $\{0,052; 0,067; 0,086\}$. Таким образом, в выбранной нами модели основной (на 91—95%) вклад в ориентационную статическую восприимчивость, а вместе с ней и в компоненты ϵ' , ϵ'' на достаточно низких частотах ($\nu \leq \nu_R$), вносит фракция молекул с ослабленными водородными связями (ротаторы).

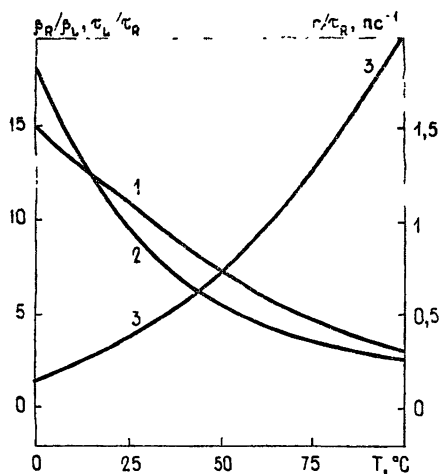


Рис. 4. Зависимость отношений углов β_R/β_L (1), времен τ_L/τ_R (2) и отношения r/τ_R (3), найденные из аппроксимирующих функций табл. 3.

Существование относительно длительных либраций молекул основной фракции воды (L) согласуется с представлением об упорядоченности структуры воды. Полученные данные — значения параметров модели ОР/ОД — не противоречат предположению о том, что вода является «квазикристаллом». Действительно, в силу того, что $\tau_L/\tau_R \gg 1$, смена состояний временного равновесия происходит достаточно быстро по сравнению со временем жизни τ_L молекул. Тем не менее, последний вывод следует считать предварительным, поскольку необходима проверка и других гипотез о временных масштабах, характеризующих переориентации молекул H_2O . Например, если долю молекул r считать независимым параметром, а времена τ_L и τ_R считать одинаковыми,

$$\tau_L = \tau_R = \tau, \quad (14)$$

то отношение (12) существенно изменится, но спектры $\alpha(\nu)$, $\epsilon^*(\nu)$ останутся практически теми же.

Следует заметить, что при прочих равных условиях предпочтение следует отдать количественным аналитическим моделям, основанным на использовании строгого выражения (2а). В этом случае проницаемость $\epsilon^*(\nu)$ рассчитывается из формул (2а) и (3)—(8). Можно учесть и влияние внутреннего поля. В этом случае левая часть (3) заменится на

$$\frac{\epsilon^* - n_\infty^2}{4\pi} \frac{2\epsilon^* + n_\infty^2}{3\epsilon^*} \left(\frac{3}{n_\infty^2 + 2} \right)^2.$$

Особого внимания заслуживает количественная модель, использующая не дебаевское F_D (как в данной работе), а самосогласованное [7, 10] ориентационное распределение $F = F_G$. При этом распределении выполняется важный критерий: отсутствие переориентаций диполей за время соударения δt_c . Однако уже представленный здесь вариант аналитической теории может применяться для моделирования диэлектрических свойств различных водных систем (в том числе биологических) в широкой области частот, например, в СВЧ, миллиметровом и субмиллиметровом диапазонах волн, а также для изучения механизмов воздействия излучения на водные системы [21, 22].

Авторы признательны Ю. П. Калмыкову за дискуссию и А. К. Лященко за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дебай П. Полярные молекулы — М.—Л. ГНТИ, 1931, с. 127.
2. Afsar M. N., Hasted J. B.—*Infrared Phys.*, 1978, 18, № 5-6, p. 835.
3. Pinkley L. W., Sethna P. P., Williams D.—*J. Opt. Soc. Am.*, 1977, 67, № 4, p. 494.
4. Dawning H. D., Williams D.—*J. Geophys. Res.*, 1975, 80, № 12, p. 1656.
5. Madden P. A., Impey R. W.—*Chem. Phys. Lett.*, 1986, 123, № 6, p. 502.
6. Fredkin D. R. et al.—*J. Chem. Phys.*, 1983, 78, № 12, p. 7077.
7. Калмыков Ю. П., Красножен А. П., Гайдук В. И. В кн.: Эффекты не-теплого воздействия миллиметрового излучения на биологические объекты / Под ред. Н. Д. Девяткова.— М.: ИРЭ АН СССР, 1983, с. 182.
8. Gaiduk V. I.—In: *Water and Ions in Biological Systems.* /Ed. A. Pullman et al.—*Proceedings of the third international conference.—Union of Societies for Medical Sciences, Bucharest, Romania, 1985*, p. 153.
9. Самойлов О. Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов.— М.: АН СССР, 1957, гл. 2.
10. Гайдук В. И.—*Изв. вузов — Радиофизика*, 1985, 28, № 11, с. 1366.
11. Sack R. A.—*Proc. Phys. Soc. B.*, 1957, 70, p. 414.
12. Гайдук В. И., Калмыков Ю. П., Цейтлин Б. М.—*Радиотехника и электроника*, 1979, 24, № 6, с. 1170.
13. Новскова Т. А., Кукубаев А. М., Гайдук В. И.—*Изв. вузов — Радиофизика*, 1986, 29, № 1, с. 41.
14. Калмыков Ю. П.—*Хим. физика*, 1986, 5, № 5, с. 737
15. Лященко А. К.—*Журн. структ. химии*, 1968, 9, № 5, с. 781; 1984, 25, № 2, с. 69.
16. Зацепина Г. Н. Свойства и структура воды.— М.: Гос. ун-т, 1974, гл. 3.
17. Bertolini D. et al.—*J. Chem. Phys.*, 1984, 81, № 12, p. 6214.
18. Яшкичев В. И., Саныгин В. П., Калмыков Ю. П.—*Журн. физ. химии*, 1983, 57, № 3, с. 645.
19. Яшкичев В. И.—*Журн. физ. химии*, 1983, 57, № 3, с. 650.
20. Irvine W. M., Pollack J. B.—*Icarus*, 1968, 8, p. 324.
21. Гайдук В. И. и др. В кн.: Медико-биологические аспекты миллиметрового излучения. / Под ред. Н. Д. Девяткова.— М.: ИРЭ АН СССР, 1983, с. 254.
22. Гайдук В. И., Кукубаев А. М., Лимонова С. В., Цейтлин Б. М.—*Радиотехника и электроника*, 1985, 30, № 10, с. 1919.
23. Hasted J. B. In: *Water. A comprehensive treatise* /Ed. F. Frank s.— N. Y. Plenum Press, 1972, 1, p. 377.
24. Цветков А. Н., Епанечников В. А. Прикладные программы для микро-ЭВМ.— М. Финансы и статистика, 1984, с. 91.

Институт радиотехники и электроники
АН СССР

Поступила в редакцию
1 сентября 1986 г.

CALCULATION AND INTERPRETATION OF DIELECTRIC AND FAR I—R SPECTRA OF LIQUID WATER WITHIN THE FRAMEWORK OF THE CR/ED ANALYTICAL MODEL

V. I. Gaiduk, V. D. Gus'kova, T. A. Novskova

The analytical model of the rotary motion of the water molecules is developed. It allowed the spectra of complex dielectric permittivity and absorption in a wide frequency range of orientational polarisation $0 < \nu < 1000 \text{ cm}^{-1}$ to be calculated. The model's foundation is in independent consideration of two subensembles: librators (within the confined rotator model-CR) and rotators (within the extended diffusion model-ED). The model parameters CR/ED, chosen for 4,27 and 50° C provide a satisfactory agreement between the theory and the experiment and do not contradict to the supposition that water is a quasicrystal. The approach described allows one to forecast spectra $\epsilon^*(\nu)$ and $\alpha(\nu)$ in the frequency range ($\nu > 20 \text{ cm}^{-1}$) where the Debye theory is not valid. It can also be used for a model of the dielectric relaxation of various water systems. The temperature dependence of the liquid water selfdiffusion coefficient is found from the model parameters.