

ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ КЛАСТЕРА В АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ ПО ХАРАКТЕРНЫМ ВРЕМЕННЫМ МАСШТАБАМ ОРИЕНТАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Аннотация. Проведен качественный анализ первого уравнения цепочки кинетических уравнений Цванцига – Мори для временной корреляционной функции суммарного дипольного момента кластера ассоциированной жидкости. Получены соотношения, позволяющие по данным диэлектрической спектроскопии оценивать размер кластера. Размер кластера, вносящего вклад в диэлектрическую релаксацию, оказывается связан с отношением макроскопического (коллективного) и микроскопического (единичного) времен ориентационной релаксации диполя. В свою очередь ранее полученная одним из авторов формула, связывающая отношение этих времен с параметрами диэлектрического спектра, позволяет оценить количество диполей в кластере по параметрам диэлектрического спектра.

Ключевые слова: Диполь, диэлектрик, вода, спирт, кинетические уравнения, проекционные операторы, время релаксации, диэлектрическая проницаемость, корреляционная функция, спектроскопия.

Abstract. A simplified derivation for the ratio of macroscopic to microscopic relaxation times of polar liquids is based on the Mori–Zwanzig projection-operator technique, with added statistical assumptions. We obtain several useful forms for the lifetime ratio, which we apply to the dynamics of liquid water. Our theoretical single-molecule relaxation times agree with the second Debye relaxation times as measured by frequency-domain dielectric spectroscopy of water and alcohols. From the theory, fast relaxation modes couple to the Debye relaxation time, τ_D . Slower modes are localized to smaller water clusters. This is exemplified by the lifetime ratios measured by time-domain dielectric spectroscopy and optical Kerr effect spectroscopy, respectively.

Keywords: Dipole, dielectric, water, spirit, the kinetic equations, projective operators, relaxation time, dielectric permeability, correlation function, spectroscopy.

Введение

Электрическое поле внутри диэлектрического материала запаздывает по отношению к внешнему приложенному полю ввиду конечности релаксационного процесса. Этот факт лежит в основе измерения комплексной диэлектрической проницаемости в различных методах диэлектрической спектроскопии [1–5]. В своей пионерской работе [1] Дебай объяснил этот эффект ориентационной релаксацией жестких молекулярных диполей [6, 7], которая описывается экспоненциальной функцией релаксации с характерным временем τ_D , которое обычно называют «Дебаевским временем релаксации». К примеру, при комнатной температуре (25 °C) для воды $\tau_D = 8,4$ пс [8]. Дебай вывел свои формулы в предположении невзаимодействующих диполей. Однако такая сильно ассоциированная жидкость, как вода, с ее водородосвязанной тетраэдрической структурой [9] имеет близкую к дебаевской частотную зависимость диэлектрических потерь, соответствующую экспоненциальной релаксационной динамике. Несмотря на это, сильные взаимодействия

между соседними молекулами воды приводят к коллективным движениям, что подтверждается недавними расчетами по молекулярной динамике [10–12]. Это наводит на мысль о том, что τ_D является характерным временем некоторого коллективного релаксационного процесса, которое больше времени переориентации единичного диполя τ_s . Возникают вопросы: какова природа этого коллективного процесса, какая связь между временами коллективной и индивидуальной релаксацией диполей? Используя поле полости Онсагера, Дебай нашел, что [1]

$$\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{\epsilon_s + 2}{\epsilon_\infty + 2}, \quad (1)$$

где $\epsilon_s = \epsilon(0)$ – статическая диэлектрическая проницаемость; ϵ_∞ – высокочастотный предел действительной части $\epsilon^*(\omega)$ для рассматриваемого релаксационного процесса. Для воды при комнатной температуре $\epsilon_s = 78,3$ и $\epsilon_\infty = 6,3$ [8], и отношение времен в уравнении (1) близко к 10. Такое большое отношение казалось не физичным [13] и последующие работы были сосредоточены на моделях [13–23], приводящих к значительно меньшему отношению τ_D/τ_s . Оглядываясь назад, отношение равное 10, предсказанное уравнением (1), оказалось, лучше согласуется с современными данными по диэлектрической релаксации, чем более поздние теории. Используя диэлектрическую спектроскопию в частотной области от 100 до 300 ГГц [8, 24–27], на высокочастотном хвосте основного дебаевского релаксационного процесса была обнаружена полоса поглощения, которая фитинговалась дебаевским релаксационным процессом с характерным временем 1 пс. Этот более быстрый процесс некоторые авторы относят к переориентации единичного диполя молекулы воды [26]. В недавних инфракрасных фемтосекундных измерениях в [28–30] наблюдалась неоднородно уширенная ОН полоса НОД в D₂O. Медленная релаксация, соответствующая τ_D , наблюдалась на красном крыле полосы (прочно водородно-связанные молекулы воды), в то время как более быстрое время релаксации, порядка одной пикосекунды, наблюдалось на голубом крыле (т.е. для слабо связанных молекул воды). Последние могут быть связаны с характерным временем переориентации единичных молекул.

Масса других спектроскопических методов, таких как временная диэлектрическая спектроскопия [31–32], дифракция нейтронов [33, 34], неупругое рассеяние рентгеновских лучей [35], спектроскопия эффекта Керра, основанного на оптическом гетеродинамизме (ОКЭ) [36], и флуоресценция с разрешением по времени [37], все дают время релаксации для молекулы воды 1 пс или быстрее.

Следуя наблюдениям, полученным из численного моделирования [10–12], которые показывают, что динамика воды включает коллективные движения кластеров, мы исследуем вопрос о том, как эти кластеры проявляются в диэлектрической релаксации, каков размер этих кластеров и каков молекулярный механизм поляризации?

В данной работе мы применим формализм проекционных операторов Мори – Цванцига [38, 39] для временной корреляционной функции суммарного дипольного момента кластера из N молекул. Аналогичный подход применялся для описания диэлектрической релаксации [18, 19, 21, 40–42] и рассеяния света [6, 17] с некоторыми отличиями в деталях.

2. Теория

Рассмотрим полярную жидкость, состоящую из молекул с дипольными моментами величины μ . Для рассмотрения коллективных явлений рассмотрим кластер из N молекул. Обозначим через $\theta_j(t)$ в момент времени t между молекулярным дипольным моментом молекулы j в кластере и направлением внешнего электрического поля, приложенного в момент времени $t = 0$. Сумму проекций N -молекулярных дипольных моментов вдоль направления поля можно записать следующим образом: $M_N(t) = \mu \sum_{j=1}^N \cos \theta_j(t)$.

Размеры кластера (N) определим через радиус корреляции ориентации диполей. Задавшись в качестве исходного направления диполя некоторой произвольной молекулой 1, мы включаем в кластер все молекулы j , для которых корреляция $\langle \cos \theta_1(0) \cos \theta_j(t) \rangle$ сравнима по абсолютной величине с $\langle \cos \theta_1(0) \cos \theta_1(t) \rangle$. Угловые скобки, как обычно принято в статистической физике, обозначают равновесное среднее по ансамблю.

Комплексную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon^*(\omega)$ в соответствии с теорией линейного отклика можно выразить через преобразование Лапласа временной производной от временной корреляционной функции дипольного момента N -молекулярного кластера [5], определяемого как

$$\Phi_N(t) = \langle M_N(0) M_N(t) \rangle / \langle M_N(0)^2 \rangle,$$

где $\langle M_N(0)^2 \rangle$ – статистическое равновесное среднее, которое для простоты обозначим как $\langle M_N^2 \rangle$. Определим время релаксации как $\tau_N = \tilde{\Phi}_N(0)$, где

$\tilde{f}(s) = \int_0^\infty \exp(-st) f(t) dt$ – преобразование Лапласа функции $f(t)$. Мы хотим

сравнить ниже два релаксационных времени: коллективное, Дебаевское время релаксации τ_D , и время релаксации единичной молекулы τ_s . Эти времена определим как $\tau_D \equiv \tau_N = \tilde{\Phi}_N(0)$, $\tau_s \equiv \tau_1 = \tilde{\Phi}_1(0)$. Для простой жидкости, состоящей из невзаимодействующих диполей, $N = 1$ и $\tau_s = \tau_D$, но для ассоциированной жидкости два времени релаксации отличаются ввиду наличия кросс-корреляций, когда функция $\langle \cos \theta_1(0) \cos \theta_j(t) \rangle$ отлична от нуля.

В работах [41, 42] для функции $\tilde{\Phi}_N(t)$ методом проекционных операторов Мори – Цванцига получена цепочка кинетических уравнений. Первое уравнение цепочки имеет вид

$$\frac{d\Phi_N(t)}{dt} = - \int_0^t K_N(t') \Phi_N(t-t') dt' \quad (2)$$

с функцией памяти

$$K_N(t) = \frac{\langle \hat{L} M_N(0) U'_N(t) \hat{L} M_N(0) \rangle}{\langle M_N^2 \rangle}, \quad (3)$$

которая включает автокорреляции угловой скорости, с временной зависимостью, которая определяется усеченным оператором эволюции

$$U'(t) = e^{t(I - \hat{\Pi}_N)L'},$$

где $\hat{\Pi}_N = \frac{M_N \langle M_N \rangle}{\langle M_N^2 \rangle}$ – проекционный оператор.

Для того чтобы определить время релаксации, рассмотрим преобразование Лапласа $\tilde{\Phi}_N(s) = [s + \tilde{K}_N(s)]^{-1}$. Положив $s = 0$, находим

$$\tau_N = \frac{1}{\tilde{K}_N(0)} = \frac{\langle M_N^2 \rangle}{\langle \dot{M}_N [(I - \hat{\Pi}_N)\tilde{L}]^{-1} \dot{M}_N \rangle}, \quad (4)$$

где мы выполнили явно временное интегрирование $U'_N(t)$ и положили $\dot{M}_N = \tilde{L}M_N$. Можно предположить, что τ_N зависит только от равновесных корреляционных факторов. Отношение времен релаксации теперь можно записать как отношение преобразованных функций памяти:

$$\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{\tilde{K}_1(0)}{\tilde{K}_N(0)} = \frac{\langle M_N^2 \rangle / \langle M_1^2 \rangle}{\langle \dot{M}_N [(I - \hat{\Pi}_N)\tilde{L}]^{-1} \dot{M}_N \rangle / \langle \dot{M}_1 [(I - \hat{\Pi}_1)\tilde{L}]^{-1} \dot{M}_1 \rangle}. \quad (5)$$

Числитель в правой части включает «статическую» корреляционную функцию, которая зависит от угловых координат, в то время как знаменатель включает «динамическую», которая зависит от угловых скоростей. Последняя выглядит достаточно сложно, и поэтому мы проведем ее детальное рассмотрение для упрощения на основе статистических предположений.

Заметим, что N – частичная автокорреляционная функция, которая может быть разложена на сумму N (симметричных) автокорреляций и $N(N-1)$ (несимметричных) кросс-корреляций. Следовательно, мы находим

$$h_s \equiv \frac{\langle \tilde{L} \cos \theta_i [(I - \hat{\Pi}_N)\tilde{L}]^{-1} \tilde{L} \cos \theta_i \rangle}{\langle \tilde{L} \cos \theta_i [(I - \hat{\Pi}_1)\tilde{L}]^{-1} \tilde{L} \cos \theta_i \rangle}; \quad (6)$$

$$h_a \equiv \frac{\langle \tilde{L} \cos \theta_i [(I - \hat{\Pi}_N)\tilde{L}]^{-1} \tilde{L} \cos \theta_j \rangle}{\langle \tilde{L} \cos \theta_i [(I - \hat{\Pi}_1)\tilde{L}]^{-1} \tilde{L} \cos \theta_i \rangle}, \quad (7)$$

где выражения (6) и (7) являются равновесными средними ($t = 0$) и $i \neq j = 1, \dots, N$. Ввиду эквивалентности всех частиц в ансамбле эти корреляционные факторы не зависят от i и j . В этих обозначениях знаменатель в правой

части (5) можно записать как $N[h_s + (N-1)h_a]$. Подобным образом числитель в правой части (5) включает в себя фактор статических кросс-корреляций:

$$f \equiv \frac{\langle \cos \theta_1 \cos \theta_2 \rangle}{\langle \cos^2 \theta_1 \rangle}. \quad (8)$$

С этими обозначениями выражение (5) может быть записано в виде

$$\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{1 + (N-1)f}{h_s + (N-1)h_a}. \quad (9)$$

Числитель в правой части (9) содержит равновесные кросс-корреляции ориентаций, а знаменатель содержит авто- и кросс-корреляции угловых скоростей. Для больших N уравнение (9) почти идентично уравнению (35) в работе [18] или уравнению (12.3.29) в работе [6]. Различие состоит в члене h_s , который в общем случае не равен 1 в знаменателе, поскольку в числителе и в знаменателе (6) появляются разные проекционные операторы. Уравнение (9) остается формальным до тех пор, пока нет возможности оценить или аппроксимировать корреляционные функции, входящие в него.

Основные упрощающие предположения имеют вид

$$h_s \approx 1, \quad h_a \ll h_s. \quad (10)$$

Вторая аппроксимация следует из того, что временной масштаб корреляций угловой скорости значительно меньше времени корреляции угловых переменных, а следовательно, кросс-корреляции угловой скорости выглядят как белый шум и временным интегралом от соответствующей функции можно пренебречь. Подобное приближение обсуждается в работе (раздел 12.3) Berne and Pecora, [6], где это показано на примере рассеяния света в хлороформе (табл. 12.3.1 в указанной работе). Для обоснования первого приближения рассмотрим $\hat{\Pi}_N$ в уравнении (3) два предельных случая: полное отсутствие корреляций и сильная корреляция разных частиц i и j . В первом предельном случае мы предполагаем, что любое внутреннее произведение $\langle \cos \theta_i |$ с переменными частиц i , появляющимися в (6), исчезают и удерживаются только члены с индексом j в $\hat{\Pi}_N$. В противоположном пределе все N_2 члены в проекционном операторе идентичны. В обоих случаях $\hat{\Pi}_N$ сокращается до $\hat{\Pi}_1$. Следовательно, мы можем заменить N -частичный усеченный оператор $U'_N(t)$ на одночастичный $U'_1(t)$. Это предположение значительно более слабое [41, 42], чем замена на полный оператор эволюции $U(t)$. Следовательно, мы находим, что $h_s \approx 1$. Что касается статической корреляционной функции, мы можем применить неравенство Шварца и записать $0 \leq |f| \leq 1$. Для невзаимодействующих частиц $f = 0$, в то время как для сильно взаимодействующих $f \approx 1$ в пределах кластера. С учетом этих замечаний интересно посмотреть, как отношение времен в (9) зависит от размера кластера N . Предположим для простоты, что f , h_s и h_a являются постоянными (не зависящими от N). Когда $N = 1$, мы получаем (предполагая $h_s = 1$) $\tau_D = \tau_s$. В этом пределе диэлектрическая релаксация отражает переориентацию отдельных молекул. Когда $N > 1$, диэлектрическая релаксация является коллективным явлением. Если N мало

(но больше 1), мы можем пренебречь членом $(N - 1)h_a$ по сравнению с h_s в знаменателе уравнения (9), так что

$$\tau_D / \tau_s = 1 + (N - 1)f. \quad (11)$$

Таким образом, в этом случае одночастичное и полное время релаксации связаны просто через статический ориентационный фактор корреляций f (см. работу [6], с. 327). Для сильно ассоциированных жидкостей ($f = 1$) мы находим еще более простой результат

$$\tau_D / \tau_s \approx N. \quad (12)$$

Таким образом, в этом режиме отношение времен напрямую измеряет размер кластера (пунктирная линия). Окончательно получаем: при $N \rightarrow \infty$ преобладают кросс-корреляции; находим

$$\tau_D / \tau_s \rightarrow f / h_a. \quad (13)$$

Поскольку h_a очень мал, это отношение может быть велико. Таким образом, мы получили интересный результат, заключающийся в том, что очень быстрые движения (малые τ_s) вносят вклад в τ_D в пределах больших кластеров, в то время как более медленные движения являются более локализованными τ_D / τ_s .

Другое интересное качественное наблюдение следует из уравнений (6) и (7), оно касается температурной зависимости отношения времен. Когда T растет, следует ожидать, что размеры кластера и кросс-корреляционные функции убывают. При условиях уравнения (6) отношение τ_D / τ_s пропорционально Nf и, следовательно, будет уменьшаться с ростом T . В противоположность этому температурная зависимость может частично исчезать между f и h_a в уравнении (7). Следовательно, мы ожидаем активационное поведение для умеренно маленьких величин τ_D / τ_s , но только слабую температурную зависимость, когда это отношение велико.

Мы завершим наш вывод количественной аппроксимацией. Применяя соотношения (10), мы положим $h_s = 1$ и $h_a = 0$. Заменяя знаменатель на N , вместо (6) получаем

$$\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{\langle M_N^2 \rangle}{N\mu^2 \langle \cos^2 \theta_1 \rangle}. \quad (14)$$

Для случая изотропного образца среднее значение квадрата косинуса равно [1, 2] $\langle \cos^2 \theta_1 \rangle = 1/3$. Вводя диэлектрический фактор Кирквуда [2, 43] $g = \langle M_N^2 \rangle / N\mu^2$, мы получаем простое выражение $\tau_D / \tau_s = 3g$. Таким образом, для каждого пространственного измерения существует вклад g в отношение времен. Для того чтобы выразить отношение времен через диэлектрические параметры, используем формулу Фрелиха [2] для среднеквадратичного момента сферы объема V в бесконечной среде из того же диэлектрического материала

$$\langle M_N^2 \rangle = \frac{k_B T V (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{4\pi\epsilon_s}, \quad (15)$$

где k_B – постоянная Больцмана. Это ограничивает конечный результат жидкостями, в которых кластеры близки к сферической симметрии, таким как вода, в противоположность спиртам, где кластеры имеют протяженную (линейную) форму. Подставляя $\langle M_N^2 \rangle$ в уравнение (15), окончательно получаем [42]

$$\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{3k_B T m_0}{4\pi\mu^2 \rho_c} \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{\epsilon_s}, \quad (16)$$

где m_0 – молекулярная масса; $\rho_c = Nm_0/V$ – плотность кластера.

3. Сравнение с экспериментом

Метод диэлектрической спектроскопии для воды при комнатной температуре дает $\tau_D = 8,3$ Пс. Маленькое плечо в области 100 ГГц на хвосте дебаевской линии может быть описано линией дебаевской формы и второй временной постоянной $\tau_s = 1$ Пс. Таким образом, эти эксперименты дают $\tau_D/\tau_s \approx 8,5$. Наиболее известные соотношения дают для отношения времен значение значительно меньшее [42]. Исключением является соотношение Дебая, уравнение 1, которое дает приблизительно правильное отношение (его точное значение зависит от выбора ϵ_∞).

В табл. 1 приведено сравнение второго времени релаксации из диэлектрических измерений для воды и спиртов [26] с τ_s из уравнения (16) и соотношения Дебая (1).

Таблица 1

Сравнение между вторым временем релаксации, полученным методом диэлектрической спектроскопии [26], и предсказанным теорией одномолекулярным временем релаксации для воды и спиртов

Жидкость	ρ_0 , г/см ³	m_0 , г/а.е.м.	μ^a , Д	ϵ_s^b	ϵ_∞^b	τ_D^b , пс	τ_s^b , пс	τ_s^c , пс	τ_s^d , пс
вода	1,00	18,01	1,87	78,4	6,2	8,32	1,0	1,0	0,85
метанол	0,791	32,04	1,70	32,6	5,9	51,5	7,1	6,1	11,8
этанол	0,789	46,07	1,69	24,3	4,5	163	9,0	18,6	40,1
1-пропанол	0,804	60,10	1,68	20,4	3,7	329	15	35,7	84,2

Примечание. a – дипольный момент в газовой фазе [44]; b – экспериментальные данные, полученные методом частотной диэлектрической спектроскопии при температуре 25 °С [26]; c – настоящая теория, уравнение (16) с использованием дипольного момента с поправкой согласно (3); d – модель Дебая, уравнение (1).

Обе модели находятся в согласии с данными диэлектрической спектроскопии для жидкой воды. Для спиртов, однако, в модели Дебая происходит рост слишком быстро с увеличением длины цепочечного ассоциата, в то время как настоящая теория остается в качественном согласии с экспериментом. Наилучшее согласие наблюдается для воды и метилового спирта, где наше предположение о сферичности кластера выполняется наилучшим образом.

Согласно уравнениям (11), (12) для маленьких кластеров τ_D/τ_s является мерой числа N сильно коррелированных молекул в кластере. Таким образом, при комнатной температуре это число для воды равно 9. Это согласуется с «механизмом тетраэдрического смещения» [45], в котором трансляционные

прыжки молекулы воды из связанного в свободное место в тетраэдрической симметрии связаны с переориентацией окружающих молекул воды. Предполагая, что координационное число равно 4, эта перемещающаяся молекула имеет четыре старых и четыре новых соседних молекул, которые должны переориентироваться, для того чтобы число молекул воды, участвующих в элементарном акте, действительно было равно примерно 9.

Уравнение (16) описывает количественно отношение времен для воды и метанола при комнатной температуре в согласии с данными частотной диэлектрической спектроскопии. Из табл. 1 видно, что только развитая здесь теория наиболее правильно описывает эти свойства. Тем не менее мы полагаем, что эта теория на данной стадии наиболее приемлема на качественном уровне. Наша исходная цель состояла в том, чтобы понять кооперативную, многомoleкулярную природу дебаевского времени релаксации τ_D в терминах одномoleкулярного времени переориентации τ_s .

Список литературы

1. **Debye, P.** Polar Molecules / P. Debye. – New York : Dover, 1929. – 425 p.
2. **Fröhlich, H.** Theory of Dielectrics / H. Fröhlich. – New York : Oxford University Press, 1958. – 249 p.
3. **Smyth, C. P.** Dielectric Behavior and Structure / C. P. Smyth. – New York : McGraw-Hill, 1955. – 441 p.
4. **Hasted, J. B.** Aqueous Dielectrics / J. B. Hasted. – London : Chapman & Hall, 1973. – 289 p.
5. **Böttcher, C. J. F.** Theory of Electric Polarization. II. Dielectrics in Time-Dependent Fields / C. J. F. Böttcher, P. Bordewijk. – Amsterdam : Elsevier, 1978.
6. **Berne, B. J.** Dynamic Light Scattering / B. J. Berne, R. Pecora. – New York : Wiley Interscience, 1976. – 404 p.
7. **Ravichandran, S.** Orientational relaxation in dipolar systems: How much do we understand the role of correlations? / S. Ravichandran, B. Bagchi // Int. Rev. Phys. Chem. – 1995. – V. 14. – 271 p.
8. **Buchner, R.** The dielectric relaxation of water between 0 °C and 35 °C / R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber // Chem. Phys. Lett. – 1999. – V. 306. – P. 57–63.
9. **Eisenberg, D.** The Structure and Properties of Water / D. Eisenberg, W. Kauzmann. – London : Oxford University Press, 1969. – 280 p.
10. **Ohmine, I.** Fluctuation, relaxations, and hydration in liquid water. Hydrogen-bond rearrangement dynamics / I. Ohmine, H. Tanaka // Chem. Rev. – 1993. – V. 93. – № 7. – P. 2545–2566.
11. **Ohmine, I.** Liquid Water Dynamics: Collective Motions, Fluctuation, and Relaxation / I. Ohmine // J. Phys. Chem. – 1995. – V. 99. – № 18. – P. 6767–6776.
12. **Ohmine, I.** Water Dynamics: Fluctuation, Relaxation, and Chemical Reactions in Hydrogen Bond Network Rearrangement / I. Ohmine, S. Saito // Acc. Chem. Res. – 1999. – V. 32. – № 9. – P. 741–749.
13. **Powles, J. G.** Dielectric Relaxation and the Internal Field / J. G. Powles // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – № 4. – P. 633–637.
14. **Glarum, S. H.** Dielectric Relaxation of Polar Liquids / S. H. Glarum // J. Chem. Phys. – 1960. – V. 33. – № 4. – P. 1371–1375.
15. **Fatuzzo, E.** A calculation of the complex dielectric constant of a polar liquid by the librating molecule method / E. Fatuzzo, P. R. Mason // Proc. Phys. Soc. – 1967. – V. 90. – № 3. – P. 729–740.
16. **Nee, T.-W.** Theory of Dielectric Relaxation in Polar Liquids / T.-W. Nee, R. Zwanzig // J. Chem. Phys. – 1970. – V. 52. – № 12. – P. 6353–6363.

17. **Keyes, T.** Depolarized Light Scattering: Theory of the Sharp and Broad Rayleigh Lines / T. Keyes, D. Kivelson // *J. Chem. Phys.* – 1972. – V. 56. – 1057 p.
18. **Kivelson, D.** Theory of dielectric relaxation / D. Kivelson, P. Madden // *Mol. Phys.* – 1975. – V. 30. – P. 1749–1751.
19. **Madden, P.** A consistent molecular treatment of dielectric phenomena / P. Madden, D. Kivelson // *Adv. Chem. Phys.* 1984. – V. 56. – P. 467–566.
20. **Hubbard, J. B.** Dielectric friction and molecular reorientation / J. B. Hubbard, P. G. Wolynes // *J. Chem. Phys.* – 1978. – V. 69. – № 3. – P. 998–1007.
21. **Kalmykov, Y. P.** On the relationship between macroscopic and single-particle orientational correlation functions in polar liquids / Y. P. Kalmykov, S. V. Limonova // *J. Mol. Liq.* – 1989. – V. 43. – P. 71–91.
22. **Chandra, A.** Relationship between microscopic and macroscopic orientational relaxation times in polar liquids / A. Chandra, B. Bagchi // *J. Phys. Chem.* – 1990. – V. 94. – № 7. – P. 3152–3156.
23. **Kim, H. J.** Smoluchowski fluctuation theory of dielectric relaxation / H. J. Kim, H. L. Friedman, F. O. Raineri // *J. Chem. Phys.* – 1991. – V. 94. – № 2. – P. 1442–1453.
24. **Hasted, J. B.** Far-infrared absorption in liquid water / J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura, J. R. Birch // *Chem. Phys. Lett.* – 1985. – V. 118. – № 6. – P. 622–625.
25. **Hasted, J. B.** The temperature variation of the near millimetre wavelength optical constants of water / J. B. Hasted, S. K. Husain, F. A. M. Frescura, J. R. Birch // *Infrared Phys.* – 1987. – V. 27. – № 1. – P. 11–15.
26. **Barthel, J.** Dielectric spectra of some common solvents in the microwave region. Water and lower alcohols / J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner, H. Hetzenauer // *Chem. Phys. Lett.* – 1990. – V. 165. – № 4. – P. 369–373.
27. **Kaatze, U.** Dielectric spectroscopy of aqueous solutions. Hydration phenomena and hydrogen-bonded networks / U. Kaatze // *J. Mol. Liq.* – 1993. – V. 56. – P. 95–115.
28. **Woutersen, S.** Femtosecond Mid-IR Pump-Probe Spectroscopy of Liquid Water: Evidence for a Two-Component Structure / S. Woutersen, U. Emmerichs, H. J. Bakker // *Science*. – 1997. – V. 278. – P. 658–660.
29. **Laenen, R.** Local Substructures of Water Studied by Transient Hole-Burning Spectroscopy in the Infrared: Dynamics and Temperature Dependence / R. Laenen, C. Rauscher, A. J. Laubereau // *Phys. Chem. B*. – 1998. – V. 102. – № 46. – 9304 p.
30. **Nienhuys, H.-K.** Orientational relaxation of liquid water molecules as an activated process / H.-K. Nienhuys, R. Laenen, C. Rauscher, A. Laubereau // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 112. – № 19. – P. 8487–8494.
31. **Ronne, C.** THz Spectroscopy of Liquid H₂O and D₂O / C. Ronne, P.-O. Astrand, S. R. Keiding // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – № 14. – P. 2888–2891.
32. **Ronne, C.** Low frequency spectroscopy of liquid water using THz-time domain spectroscopy / C. Ronne, S. R. Keiding // *J. Mol. Liq.* – 2002. – V. 101. – P. 199–218.
33. **Conde, O.** Hydrogen bond dynamics in water studied by depolarized Rayleigh scattering / O. Conde, J. Teixeira // *J. Phys. (Paris)*. – 1983. – V. 44. – № 4. – 525 p.
34. **Conde, O.** Depolarized light scattering of heavy water, and hydrogen bond dynamics / O. Conde, J. Teixeira // *Mol. Phys.* – 1984. – V. 53. – № 4. – 951 p.
35. **Cunsolo, A.** Experimental Determination of the Structural Relaxation in Liquid Water / A. Cunsolo, G. Ruocco, F. Sette, C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Monaco, M. Sampoli, R. Verbeni // *Phys. Rev. Lett.* – 1999. – V. 82. – P. 775–778.
36. **Winkler, K.** Ultrafast Raman-induced Kerr-effect of water: Single molecule versus collective motions / K. Winkler, J. Lindner, H. Bursing, P. Vohringer // *J. Chem. Phys.* – 2000. – V. 113. – № 11. – P. 4674–4682.
37. **Maroncelli, M.** Continuum estimates of rotational dielectric friction and polar solvation / M. J. Maroncelli // *Chem. Phys.* – 1997. – V. 106. – № 4. – 1545 p.

38. **Zwanzig, R.** Memory Effects in Irreversible Thermodynamics / R. Zwanzig // Phys. Rev. – 1961. – V. 124. – № 4. – P. 983–992.
39. **Mori, H.** A Continued-Fraction Representation of the Time correlation Functions / H. Mori // Prog. Theor. Phys. – 1965. – V. 34. – № 3. – P. 71–78.
40. **Шурыгин, В. Ю.** Вычисление динамического структурного фактора жидкости методом сокращенного описания / В. Ю. Шурыгин, Р. М. Юльметьев // ЖЭТФ. – 1989. – Т. 69. – Вып. 3 (9). – С. 938–947.
41. **Архипов, В. И.** Автокорреляционная функция угловой скорости как функция памяти диэлектрической поляризации жидкости в длинноволновой области / В. И. Архипов, Ю. А. Гусев // Химическая физика. – 1992. – Т. 11. – № 12. – С. 1631–1639.
42. **Arkhipov, V. I.** Hierarchy of dielectric relaxation times in water. Journal of / V. I. Arkhipov // Non-Crystalline Solids. – 2002. – V. 305. – P. 127–135.
43. **Kirkwood, J. G.** The Dielectric Polarization of Polar Liquids / J. G. Kirkwood // J. Chem. Phys. – 1939. – V. 7. – № 10. – P. 911–919.
44. **Weast, R. C.** Handbook of Chemistry and Physics / R. C. Weast, M. J. Astle ; Eds. 62nd ed. – Florida : CRC Press: Boca Raton, 1981–1982.
45. **Agmon, N.** Tetrahedral Displacement: The Molecular Mechanism behind the Debye Relaxation in Water / N. Agmon // J. Phys. Chem. B. – 1997. – V. 101. – 4352 p.

Архипов Владимир Иванович

кандидат физико-математических наук,
доцент, старший научный сотрудник,
кафедра радиоэлектроники,
Казанский (Приволжский)
Федеральный университет

E-mail: varkh59@hotmail.com

Arkhipov Vladimir Ivanovich

Candidate of physical and mathematical
sciences, associate professor,
senior staff scientist, sub-department
of radio electronics, Kazan
(Volga Region) Federal University

Агмон Ноам

Профессор, химический факультет,
Еврейский Иерусалимский университет

E-mail: agmon@fh.huji.ac.il

Agmon Noam

Professor, Department of Chemistry,
The Hebrew University of Jerusalem

УДК 532.74:538.66:538.27

Архипов, В. И.

Оценка размеров кластера в ассоциированных жидкостях по характерным временным масштабам ориентационной поляризации / В. И. Архипов, Н. Агмон // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Физико-математические науки. – 2010. – № 3 (15). – С. 126–135.