DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119

О природе диэлектрического отклика жидкой воды (обзор)

Хамзин А.А.
Казанский федеральный университет, Институт физики, https://kpfu.ru/
Казань 420008, Российская Федерация
E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com
Поступила 23.04.2021, рецензирована 03.05.2021, принята 10.05 2021

Аннотация: **В статье представлен краткий обзор популярных в настоящее время интерпретаций микроскопической природы диэлектрической релаксации воды в жидкой фазе в гига- и терагерцовом диапазонах частот. Основной акцент делается на модели, которые допускают аналитическое рассмотрение.**

Ключевые слова: **водородные связи, вода, диэлектрическая релаксация, проводимость, ориентационные и ионные дефекты, релаксация Дебая, рамановская спектроскопия, фрактоны**

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 63.50.+x

Для цитирования: Хамзин А.А. О природе диэлектрического отклика жидкой воды (обзор). *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):119-128. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119.

On Nature of the Dielectric Response of Liquid Water (Review)

Airat A. Khamzin
Kazan Federal University, https://kpfu.ru/
Kazan 420008, Russian Federation
E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com
Received 23 April, 2021, peer-reviewed 03 May, 2021, accepted 10 May, 2021

Abstract: **The article presents a brief review of the currently popular interpretations of the microscopic nature of the dielectric relaxation of water in the liquid phase in the giga- and terahertz frequency ranges. The main emphasis is on models that allow for analytical consideration.**

Keywords: **hydrogen bonds, water, dielectric relaxation, conductivity, orientation and ionic defects, Debye relaxation, Raman spectroscopy, fractons**

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 63.50.+x

For citation: Airat Khamzin. On Nature of the Dielectric Response of Liquid Water (Review). *RENSIT*, 2021, 13(2):119-128. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119.

Содержание

1. **Введение (119)**
2. **Основной релаксационный процесс воды (121)**
3. **Недебаевское релаксационное поведение воды (124)**
4. **Заключение (127)**

Литература (127)

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследование структуры и свойств воды обусловлена ее уникальной ролью в живой и неживой природе, науке и технике, современных технологиях. В жидком состоянии вода имеет множество аномальных свойств, которые отличают ее от других простых жидкостей [1]. Многие из этих свойств до конца не изучены. Среди них заметную роль играют и диэлектрические свойства. В частности, диэлектрическая потеря, которая определяется мнимой частью ε'' комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) и дает количественно потерю энергии поля из-за поглощения образцом. Понимание процессов, регулирующих диэлектрические потери, является актуальной задачей не только для повседневных применений, таких как приготовление пищи в микроволновой печи, сканеры тела в аэропортах

или биологические эффекты излучения мобильных телефонов, но также и для менее известных, но, тем не менее, важных эффектов, таких как, например, затухание электромагнитной волны в тумане или облаках, влияющее на связь и радарные устройства.

В настоящее время методы широкополосной диэлектрической спектроскопии и дальней инфракрасной спектроскопии позволяют измерять диэлектрические спектры в широком интервале частот [2]. На **Рис. 1** представлен спектр диэлектрических потерь воды при температуре 20°C до 17 ТГц [3-6]. Основной пик диэлектрических потерь около 20 ГГц подчиняется закону Дебая до нескольких десятков гигагерц с характерным временем релаксации $\tau_D \approx 9.3$ пс при комнатной температуре [7], который отражает коллективную переориентационную динамику воды [8-10]. В диапазоне частот 0.1-2 ТГц наблюдается отклонение от дебаевского поведения, которое проявляется в виде "избыточного крыла" и указывает на вклад более быстрого динамического процесса с характерным временем релаксации $\tau_f \approx 1$ пс [11]. Данные до 1 ТГц могут быть подогнаны суммой двух функций Дебая, где вторая релаксация накладывается на доминирующий процесс около 20 ГГц [11-12]. На еще более высоких частотах обнаруживаются несколько связанных вибрацией процессов, которые могут быть аппроксимированы функциями Лоренца. Обсуждение этих процессов выходит за рамки настоящей статьи.

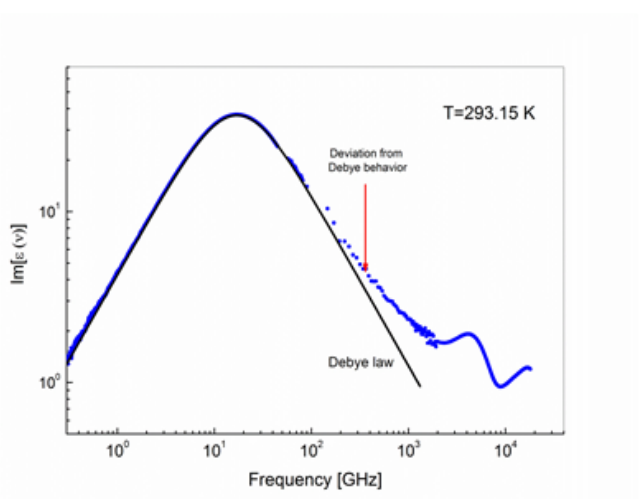


Рис. 1. *Диэлектрический спектр воды при температуре 293 К.*

До сих пор нет ясного понимания микроскопической природы как основного релаксационного процесса около 20 ГГц, так и предполагаемого второго более быстрого релаксационного процесса. В ранних работах было предложено несколько сценариев, которые объясняли второй процесс. Один из них, это так называемый "структурный" сценарий, который основан на двухфракционной модели воды [11-13], где вода представляется как смесь двух фракций: малая фракция слабосвязанных или вообще не связанных водородными связями молекул воды, и фракция с молекулами, прочно связанными водородными связями. Быстрый динамический процесс обуславливается вращением слабо связанных молекул воды или неэластичными столкновениями молекул, не связанных водородной связью. Этот сценарий подтверждается двумя экспериментальными фактами: время релаксации τ_f мало и примерно равно времени столкновений молекул в газовой фазе, отношение амплитуд основного и быстрого процессов примерно совпадает с долей молекул, образующих не более двух водородных связей. Однако, этот сценарий противоречит данным координационного анализа [14], инфракрасной [15] и рамановской спектроскопии [16], которые указывают на плавное распределение фракций от недокоординированных, с двумя водородными связями, до сверхкоординированных, с пятью водородными связями. Поэтому разделение воды на две отдельные фракции является сомнительным. Еще один, так называемый "динамический" сценарий [17], предполагает существование другого типа молекулярного движения в терагерцовом диапазоне, где наблюдается недебаевское поведение. Этот сценарий опирается на тот факт, что релаксационный пик в рамановском спектре воды находится в той же области частот, что и недебаевское поведение в спектре диэлектрических потерь [18]. Поэтому колебания сети водородных связей и является дополнительным молекулярным движением в динамическом сценарии.

В работе [19] эти ранние идеи были возрождены. В результате анализа данных диэлектрических, вязкоупругих измерений, а также данных по рассеянию света, было сделано предположение о том, что быстрый процесс и

является “истинной” структурной релаксацией воды, определяемой динамикой одиночных молекул. Напротив, основной диэлектрический пик связан с супрамолекулярной структурой, аналогичной дебаевскому пику, который наблюдается в одноатомных спиртах. Эта работа вызвала бурное обсуждение в последующих многочисленных работах, а также выдвижению новых идей о происхождении основного и второго, более быстрого, процессов. Краткому обзору новых интерпретаций микроскопической природы диэлектрического отклика жидкой воды, появившихся за последние пять лет, и посвящена данная статья.

2. ОСНОВНОЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ВОДЫ

Исторически первой моделью диэлектрической релаксации воды является модель Дебая [20]. В этой модели, которая сейчас считается ошибочной, молекулы воды совершают броуновское малоугловое вращательное движение. Модель Дебая приводит к следующему уравнению для времени релаксации: $\tau_D = 4\pi R^3\eta/T$ (где R – радиус молекул, η - вязкость). Это уравнение корректно описывает экспериментальные данные и дает правильное значение для радиуса одиночных молекул воды R = 1.44Å. Однако это уравнение нарушается для воды в конденсированном состоянии. Наличие сетки водородных связей ограничивает вращение молекул воды и приводит к возможности только скачкообразных поворотов дипольных моментов молекул воды при разрыве водородных связей. Для описания скачкообразной переориентации молекул воды наиболее популярная сейчас модель релаксации “wait and switch” [21], согласно которой переориентация молекулы воды происходит на большой угол только при встрече с дефектом сети водородных связей. В режиме ожидания дефекта релаксация в жидкой фазе замедляется по сравнению с газовой фазой. В воде мы можем выделить два основных типа дефектов: ориентационные (структурные) и ионные. Водородная связь между молекулами воды приводит к локальному тетраэдрическому упорядочению (см. **Рис. 2***а*). Однако из-за тепловых колебаний локальное упорядочение искажается, что приводит к разрыву некоторых водородных связей и образованию бифуркатных связей [22] (см. **Рис. 2***б,в*). Наличие такого дефекта (ориентационного дефекта) вблизи молекулы

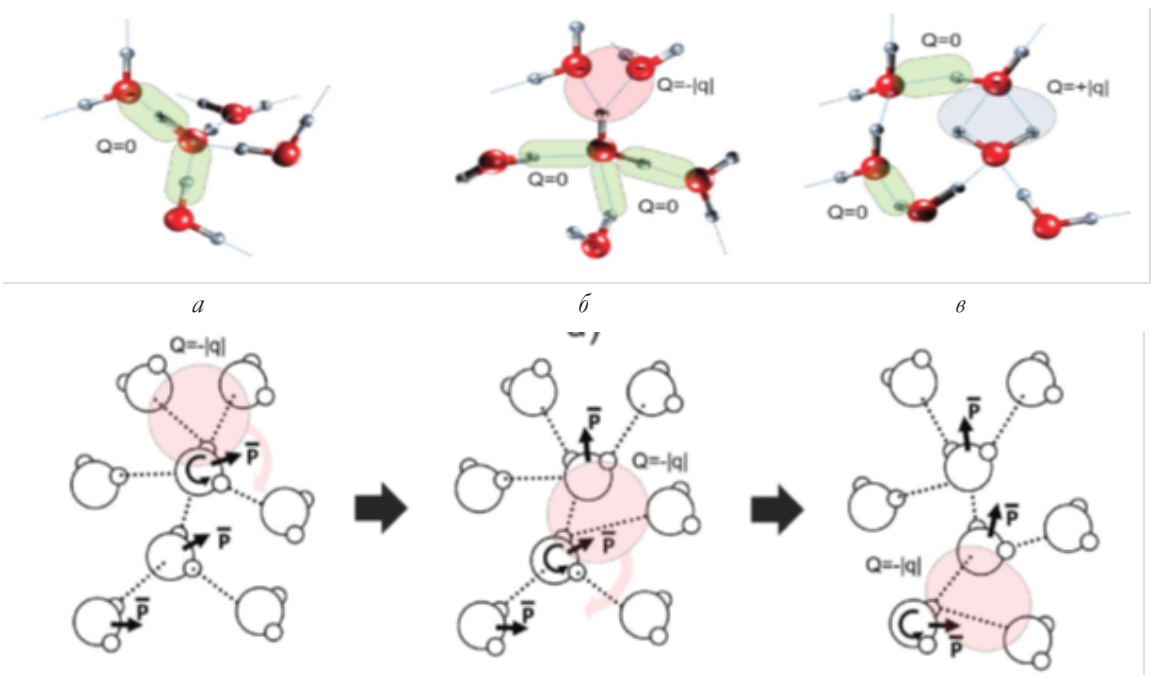
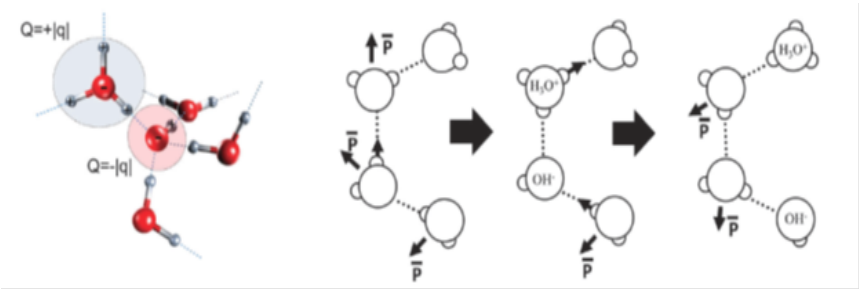


Рис. 2. *Ориентационные дефекты. а) локальное тетраэдрическое упорядочение молекул воды без дефектов, б) дефект сетки водородных связей благодаря образованию бифуркатных связей, в) дефект сетки водородных связей благодаря образованию связи кислорода с двумя протонами, г) схематическое изображение миграции ориентационного дефекта с последовательным изменением направления дипольного момента молекул воды.*



а *б*

Рис. 3. *Ионные дефекты H_3O^+ и OH^- (а). Схематическое изображение генерации и миграции ионных дефектов с изменением направления дипольных моментов молекул воды (б).*

воды способствует ее переориентации (см. рис. 2*б*). Дальнейшая миграция ориентационного дефекта приводит к последовательной переориентации остальных молекул воды (см. рис. 2*г*). Миграция дефектов имеет скачкообразный характер и подобна миграции ориентационных L-D дефектов Бьерумма во льду [23-25]. Отметим, что в воде ориентационные дефекты образуются парами (дефект-антидефект) и уничтожаются при встрече. Помимо ориентационных дефектов в воде возможно образование пар ионных дефектов H_3O^+ и OH^- (см. **Рис. 3**). При встрече ионного дефекта молекула воды не вращается как целое, а перестраивает дипольный момент благодаря прыжку протона вдоль водородной связи. При этом, если с одной стороны молекулы протон получен, то с другой стороны отдан.

Ориентационные и ионные дефекты сосуществуют в воде, поэтому диэлектрическая релаксация в воде определяется обоими механизмами. Во льду из-за значительной разницы в энергиях активации ионных и ориентационных дефектов, возможно доминирование одного механизма над другим в определенном температурном интервале и как следствие наличие динамического кроссовера между ними [24-28]. Однако в жидкой воде энергии активации дефектов приблизительно одинаковые, поэтому их сложно различить в диэлектрических измерениях [22]. Также не наблюдается динамический кроссовер в жидкой воде. На основании этого факта, а также, что диэлектрическая релаксация не реагирует на изменение pH [29], высказывается мнение, что ориентационный механизм релаксации является доминирующим в жидкой воде [30].

Базируясь на модели “wait and switch” в работе [31] была предложена новая теоретическая модель описания диэлектрической релаксации жидкой воды. Кратко осветим ее основные положения. Приняв во внимание, что основной механизм релаксации воды обусловлен миграцией ориентационных и ионных дефектов по сети водородных связей, и используя связь КДП с проводимостью [24,32] $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon/(1 + i\omega\varepsilon_0/\sigma(\omega))$, получим

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\varepsilon_0(\sigma_{or}(\omega) + \sigma_{ion}(\omega))^{-1}}. \qquad (1)$$

Здесь $\sigma_{or,ion}(\omega)$ – комплексная проводимость соответственно ориентационных и ионных дефектов, которая связана со средним квадратичным отклонением мигрирующих дефектов соотношением $\sigma_\alpha(\omega) = -\omega^2(n_\alpha q_\alpha^2/6T)\hat{g}_\alpha(i\omega)$, α = or, ion (n_α, q_α – концентрация и заряд дефекта α, T – температура в энергетических единицах), где $\hat{g}(s)$ – Лаплас-образ среднего квадратичного смещения (СКС) дефекта, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ – диэлектрическая сила, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \to \infty)$. Если сделать достаточно очевидное предположение, что ориентационные дефекты совершают нормальное диффузионное движение, $<r^2(t)>=6D_{or}t$ (D_{or} – коэффициент диффузии ориентационных дефектов), то ионные дефекты в присутствии ориентационных дефектов, которые будут блокировать перескоки протонов, совершают уже аномальное диффузионное движение, $<r^2(t)>=6D_{ion}t^\alpha$ (D_{ion} – коэффициент диффузии ионных дефектов, $0 < \alpha < 1$). Выполняя Лаплас преобразования СКС дефектов $\hat{g}_{or}(s) = 6D_{or}s^{-2}, \hat{g}_{ion}(s) = 6D_{ion}\Gamma(1+\alpha)s^{-1-\alpha}$, найдем из (1) выражение для КДП воды

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + [(i\omega\tau_{or})^{-1} + (i\omega\tau_{ion})^{-\alpha}]^{-1}}, \qquad (2)$$

где

$$\tau_{or} = \frac{T\varepsilon_0}{n_{or}q_{or}^2 D_{or}}, \quad \tau_{ion} = \left(\frac{T\varepsilon_0}{\Gamma(1+\alpha)n_{or}q_{or}^2 D_{or}}\right)^{1/\alpha}. \quad (3)$$

Поскольку, согласно эксперименту основной пик диэлектрических потерь воды имеет дебаевскую форму, то показатель $\alpha \approx 1$, и из (3) мы получаем дебаевское выражение для КДП

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1+i\omega\tau_D}, \quad (4)$$

со временем релаксации

$$\tau_D = (\tau_{or}^{-1} + \tau_{ion}^{-1}). \quad (5)$$

Аналогичная идея развивается в работе [33], где предполагается, что диэлектрическая релаксация, как во льду, так и в жидкой воде, всецело связано с миграцией только ионных дефектов. Также кратко осветим основные положения развиваемого здесь подхода. Для теоретического описания диэлектрической релаксации воды автор [33] выбирает ланжевеновский подход, который уже был применен ранее другими авторами для описания диэлектрической релаксации льда [28]. Согласно модели работы [33] существуют два типа корреляций между ионными дефектами. Первый тип корреляций – это трение между протоном и ближайшим окружением. Второй тип корреляций – это электростатическое взаимодействие дальнего порядка между положительным ионом H_3O^+ и облаком отрицательно заряженных ионов OH^-. На **Рис. 4** представлено схематическое изображение ионной модели работы [33]. В рамках этой модели система уравнений для описания динамики ионных дефектов имеет вид

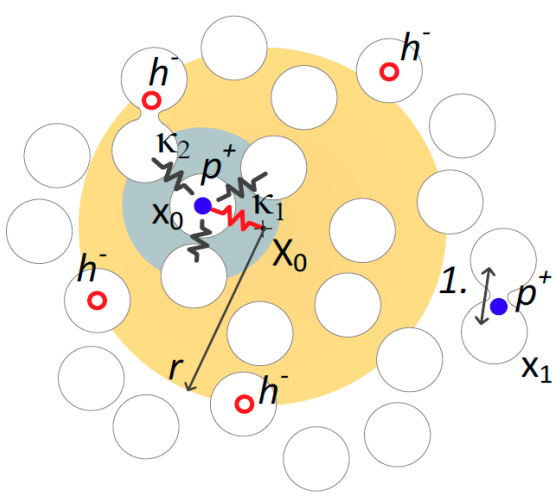


Рис. 4. *Схематическое изображение модели работы* [33]. *Белыми кругами изображены нейтральные молекулы воды, маленькими кругами изображены избыточные протоны (синие), протонные дырки (красные). Большим серым кругом изображена гидратная оболочка воды, а большим желтым кругом – ионное облако протонных дырок. Пружинками показаны электростатические взаимодействия между ионами и нейтральными молекулами (серые пружины) и между ионами и центром облака отрицательных ионов (красная пружина).*

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + \kappa_2\int_0^1 M(t-t')\dot{x}(t')dt' + \kappa_1(x-X) = f(t),$$
$$M\ddot{X} + M\Gamma\dot{X} - \kappa_1(x-X) = F(t). \quad (6)$$

Здесь x, X – координаты положительного иона и центра масс отрицательного облака в системе координат, связанной с молекулами воды, m, M – масса положительного иона и эффективная масса отрицательного облака, соответственно, γ, Γ - коэффициенты трения, $\kappa_{1,2}$ – константы электростатического взаимодействия между положительным ионом и отрицательным облаком и ближайшими нейтральными молекулами воды, соответственно, $f(t)$, $F(t)$ – случайные силы Ланжевена, $M(t) = \langle f(t)f(0)\rangle / T\kappa_2$ – функция памяти. Решение системы уравнений (6) с помощью Лаплас-преобразования и использования соотношения $\hat{g}(s) = 6\hat{C}_{vv}(s)/s^2$, где $\hat{C}_{vv}$ - Лаплас-образ корреляционной функции скорость-скорость, приводит к выражению для комплексной проводимости, выражение для которой удобно представить в виде

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2/m}{i\omega + \gamma + \omega_0^2\hat{M}(i\omega) + \Omega_0^2\hat{M}_1(i\omega)},$$
$$\hat{M}_1(s) = \frac{s+\Gamma}{\Omega_0^2(m/M) + s(s+\Gamma)}. \quad (7)$$

Здесь $\omega_0 = \sqrt{\kappa_2/m}$, $\Omega_0 = \sqrt{\kappa_1/M}$, $\hat{M}(s)$ – Лаплас-образ функции памяти $M(t)$. В работе [33] также делается предположение, что функция памяти имеет экспоненциальный спад с характерным временем корреляций τ_c:

$$M(t) = \exp(-t/\tau_c) = \hat{M}(s) = 1/(s+\tau_c^{-1}).$$

Отметим, что на частотах

$$s < \Gamma: \ \hat{M}_1(s) \approx 1/(s + \Omega_0^2\Gamma^{-1}(m/M)) := M_1(t) = e^{-t/\tau_{c1}}.$$

где $\tau_{c1} = \Gamma(M/m)/\Omega_0^2$. По выражению для проводимости (7) восстанавливается выражение для КДП

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} = \\ = \varepsilon_\infty + \frac{nq^2/\varepsilon_0 m}{i\omega(i\omega + \gamma + \omega_0^2 M(i\omega) + \Omega_0^2 M_1(i\omega))}. \quad (8)$$

Используя оценки параметров модели для жидкой воды, которые получены в [33] только по анализу спектра проводимости, M/m = 18, γ = 4.3 ТГц, Г = 2.2 ТГц, ω_0 = 4.4 ТГц, Ω_0 = 31.4 ТГц, τ_c^{-1} = 1.7 МГц, τ_{c1}^{-1} = 2.9 ТГц, можно упростить выражение для КПД в области частот основного пика (до 0.1 ТГц). Действительно в области частот основного пика имеем τ_c^{-1} << ω << γ, Г, ω_0, Ω_0, τ_{c1}^{-1}, в результате выражение (8) приводится к дебаевской форме

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_\infty + \frac{nq^2/(\omega_0^2\varepsilon_0 m)}{1 + i\omega\tau_D} \quad (9)$$

с характерным временем релаксации $\tau_D = (\gamma + \Omega_0^2\tau_{c1})/\omega_0^2 \approx 2.3$ пс. Отметим, что это значение не согласуется с наблюдаемым временем основной релаксации 9.3 пс, что, по-видимому, указывает на тот факт, что механизм посредством ионных дефектов может быть ответственен за второй, более быстрый процесс. Основная проблема предлагаемой в [33] модели, на что указывают многие авторы, состоит в несогласованности с экспериментально наблюдаемым значением доли ионных дефектов в жидкой воде, 10^{-7}. Модель кажется несовместимой и с моделированием классической молекулярной динамики, которая удовлетворительно воспроизводит диэлектрический отклик воды, даже если в ней нет заряженных дефектов [34]. Несоответствие автором [33] объясняется тем, что большинство ионных дефектов являются недолгоживущими и вносят вклад только в микроволновой частотной области, где их доля может достигать 1%. Также хочется отметить, что идея о существовании двух типов корреляций ионных дефектов в воде не новая. Так в работах [25-28] для гексагонального льда была выдвинута идея, что помимо аномального диффузионного движения по неоднородной сетке водородных связей, присутствует захват ионных дефектов ловушками, сформированными ориентационными дефектами. Этот тип корреляций становится значимым при достаточно низких температурах, когда существенно замедляется движение ориентационных дефектов.

3. НЕДЕБАЕВСКОЕ РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Перейдем к обсуждению природы недебаевского поведения диэлектрического отклика жидкой воды в области частот 0.1-2 ТГц. Снова обратимся к работе [31], где также была предложена новая идея о происхождении недебаевского поведения пика диэлектрических потерь в этой области частот, которая также вызвала многочисленное обсуждение в литературе. В [31] авторами анализировался низкочастотный рамановский спектр воды работы [35], которые провели измерения интенсивности комбинационного рассеяния на предельно низких частотах, до 0.6 см$^{-1}$. Частотная зависимость интенсивности $I(\nu)$ комбинационного рассеяния света, скорректированной на фактор Бозе-Эйнштейна заселенности уровня, $1-\exp(-h\nu c/T)$, приведена на **Рис. 5**. Из рисунка видно наличие широкого релаксационного пика как раз в области частот недебаевского поведения, с характерным временем релаксации τ_R ≈ 0.5-1.5 пс. Анализ спектра, выполненный в работах [31,35], показывает, что природа этого пика связана с глобальными колебаниями сети водородных связей. Поэтому в [31] делается вывод, что основная причина недебаевского

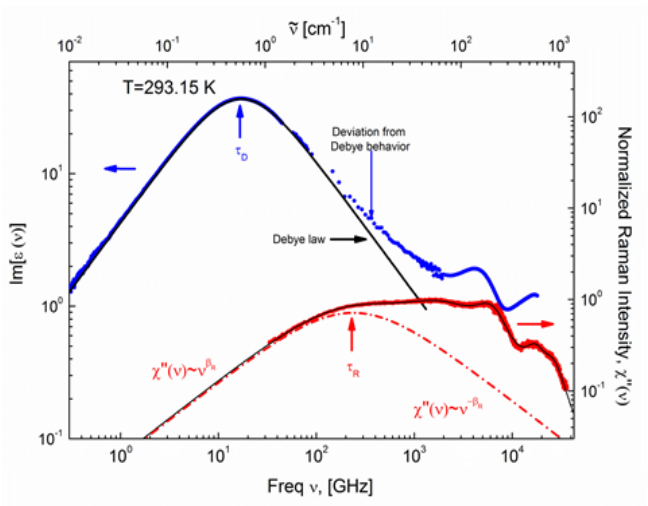


Рис. 5. *Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (левая ось) и нормализованной рамановской интенсивности* [35], *скорректированной на фактор Бозе-Эйнштейна (правая ось).*

поведения спектра диэлектрических потерь кроется в колебаниях сети водородных связей. Для учета этого эффекта в [31] принимается концепция колебательно-диффузионного движения дефектов, согласно которой движение дефекта представляется в виде суперпозиции независимых трансляционного и колебательного движений: $\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{u}(t)$. Тогда СКС дефекта примет вид

$$g(t) = \langle r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{R}(t) + \mathbf{u}(t))^2 \rangle = \\ = \langle R^2(t) \rangle + \langle u^2(t) \rangle . \quad (10)$$

Для трансляционного движения дефектов, как уже обсуждалось выше, принимается нормальный закон диффузии. Для описания колебательного вклада в СКС, предполагается, что сетка водородных связей представляет собой систему связанных гармонических осцилляторов с частотой ω, тогда

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{6T}{mn} \frac{(1 - \cos \omega t)}{\omega^2}, \quad (11)$$

где m – масса молекул воды, n – концентрация молекул воды. Если принять во внимание, что в действительности в сети существует разброс колебательных частот с плотностью распределения φ(ω), то

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{6T}{mn} \int \varphi(\omega) \frac{(1 - \cos \omega t)}{\omega^2} d\omega. \quad (12)$$

Для регулярной сетки водородных связей выполняется дебаевский закон распределения по частотам: $\varphi(\omega) = 3n\omega^2 / \omega_D^3$, где ω_D - характерная частота Дебая ($\varphi(\omega > \omega_D) = 0$). Однако, в действительности, сетка имеет нерегулярную структуру в результате разрывов связей, которую можно приблизить фрактальной симметрией. Тогда на частотах $\omega_c < \omega < \omega_D$ в системе имеет место фрактонный спектр с плотностью состояний [36]

$$\varphi(\omega) = d_s n_f \omega^{d_s - 1} / \omega_c^{d_s}, \quad (13)$$

где d_s – спектральная размерность сетки водородных связей ($1 \le d_s \le 4/3$), n_f – концентрация фрактальных фрагментов. Подставляя (13) в (12) и выполняя интегрирование получим

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{6Td_s n_s}{mn\omega_c^{d_s}} \int_{\omega_C}^{\omega_D} \omega^{d_s - 3}(1 - \cos \omega t) d\omega \overset{t \gg \omega_D^{-1}}{\approx} \\ \approx \frac{6Td_s n_s}{mn\omega_c^{d_s}} \cos(\pi d_s / 2) \Gamma(d_s - 2) t^{2 - d_s}. \quad (14)$$

Выполняя Лаплас-преобразование выражения (14) СКС дефектов и учитывая связь СКС с проводимостью, получим выражение для проводимости дефектов с учетом колебаний сетки водородных связей

$$\sigma(\omega) = -\omega^2 \frac{nq^2}{6T} \hat{g}(i\omega) = \\ = i\omega \frac{nq^2}{T} \left(D_{defect}(i\omega)^{-1} + \frac{T\pi d_s \xi}{2m\omega_c^{d_s} \sin(\pi d_s / 2)} (i\omega)^{-(2 - d_s)} \right), \quad (15)$$

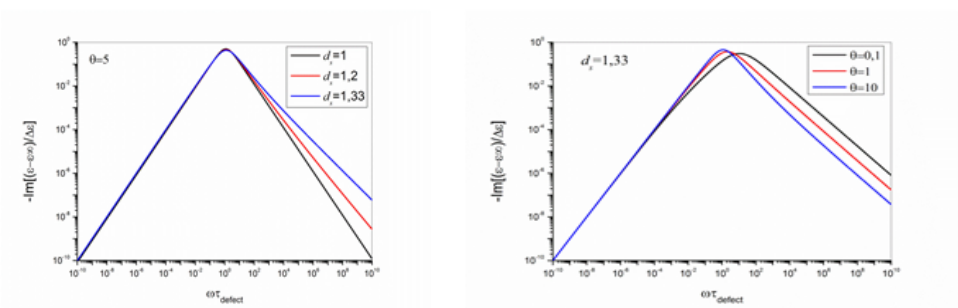
где $\xi = n_f / n$. Используя выражение для проводимости (15), восстанавливается выражение для КДП

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\varepsilon_0 / \sigma(\omega)} = \\ = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + [(i\omega\tau_{defect})^{-1} + (i\omega\tau_{osc})^{-(2 - d_s)}]^{-1}}, \quad (16)$$

где

$$\tau_{defect} = \frac{T\varepsilon_0}{nq^2 D_{defect}}, \\ \tau_{osc} = \left(\frac{\sin(\pi d_s / 2)}{\pi d_s / 2} \cdot \frac{\tau_{defect} D_{defect} \omega_c^{d_s}}{T\xi} \right)^{1/(2 - d_s)}. \quad (17)$$

Функция (16) при низких частотах переходит



а б

Рис. 6. *Зависимость мнимой части нормализованной КДП (16) в зависимости от нормированной частоты при различных значениях спектральной размерности (а) и различных значениях параметра* $\theta = \tau_{osc} / \tau_{defect}$ *(б).*

в дебаевский закон, а на высоких частотах проявляет "избыточное крыло" с наклоном 2-d_s в двойном логарифмическом масштабе. На **Рис. 6** приведены графики мнимой части КДП (16) в зависимости от частоты при различных значениях спектральной размерности и отношения $\theta = \tau_{osc}/\tau_{defect}$. Из рисунка видно, что выражение для КДП действительно позволяет описывать недебаевское поведение выше частоты основного пика. Для получения избыточного крыла на высоких частотах и сохранения дебаевского поведения на низких частотах, необходимо лишь удовлетворить условию $\theta = \tau_{osc}/\tau_{defect} > 1$. Подгонка экспериментальных данных для диэлектрического спектра воды при температуре 293 К с помощью зависимости (16), выполненная в работе [31], показывает прекрасное согласие. В результате подгонки получены следующие оценки для параметров модели: $\Delta\varepsilon = 75.3\pm1.4$, $\varepsilon_\infty = 1.7\pm0.3$, $\tau_{defect} = 12.4\pm0.2$ пс, $\tau_{osc} = 35\pm1$ пс, $d_s = 1.07\pm0.01$. Положение максимума основного релаксационного пика с учетом избыточного крыла определяется из формулы [31]

$$\tau_p \approx \tau_{defect}(1+\theta^{d_s-2})^{-1} = 9.1ps. \quad (18)$$

Это значение прекрасно согласуется с экспериментальным значением при 293 К.

В работе [37] проведен критический анализ литературы о пике поглощения жидкой воды и "избыточном крыле" в его высокочастотном фланге. Выполнив крупномасштабное моделирование молекулярной динамики и подгонку диэлектрического спектра воды различными моделями, автор работы [37] пришел к выводу, что наиболее адекватно диэлектрический отклик воды до 2 ТГц описывает модель работы [31].

Обсудим еще две идеи о микроскопической природе диэлектрической релаксации воды в суб-терагерцовом диапазоне, которые появились в литературе после работы [31]. В работе [38] авторами были выполнены измерения диэлектрических спектров чистой воды и воды, смешанной с LiCl, в широком диапазоне частот и температур, которые показали общее спектральное поведение. В отличие от чистой воды, солевые водные растворы могут переохлаждаться до низких температур, близких к температуре стеклования. Переохлаждение смещает основный пик диэлектрических потерь в область низких частот быстрее, чем дополнительные, более быстрые, процессы, что позволяет лучше идентифицировать эти процессы. При охлаждении, в отличие от спиртов, в солевых водных растворах наблюдается уширение основного пика, а разделения релаксационных процессов (медленного основного и быстрого) не происходит. В водных растворах LiCl основной пик и "избыточное крыло" видны даже для самых низких температур. Это обстоятельство не согласуется с интерпретацией работы [19], где структурная релаксация воды приписывается быстрому процессу в терагерцовом диапазоне, как в одноатомных спиртах. Форма спектра и его температурное поведение в растворе LiCl очень схожи с теми, что наблюдаются в типичных переохлажденных жидкостях [39-40]. Как известно, в переохлажденных жидкостях проявляется последовательность динамических процессов, а именно, структурная α релаксация, β релаксация (в виде "избыточного крыла") и "бозонный пик". В результате, в работе [38] делается предположение, что недебаевское поведение в спектре чистой воды обуславливается "бозонным пиком", лежащим в терагерцовом диапазоне, который и обуславливает избыточное поглощение на высоких частотах. Природа "бозонного пика" до сих пор не ясна, но большинство исследователей склоняются к фонноному происхождению.

Другая идея предлагается в работе [41]. Релаксационное поведение воды от ГГц до ТГц в [41] интерпретируется в рамках модели связи (МС) [42], которая определяет общее правило эволюционной динамики стеклообразующих жидкостей. На самых высоких частотах (до вибрационных мод) молекулы воды находятся в связанном состоянии ("заперты в клетку" по терминологии авторов), где динамика воды проявляется как почти постоянные диэлектрические потери. Этот режим проявляется в спектре воды в виде пологих впадин около 1-2 ТГц. При понижении частоты "клетка" распадается и начинается примитивная релаксация (ослабление связи между молекулами), которая приводит к вторичной β релаксации Джохари-Голдштейна, а затем к структурной,

почти экспоненциальной, α релаксации. Эти последовательные процессы, по мнению автора [41], объясняют дебаевский основной пик, связанное с ним недебаевское поведение и частотную дисперсию на более высоких частотах до достижения колебательных вкладов. Важные аргументы в пользу этого сценария получены из экспериментов по нейтронному рассеянию, которые демонстрируют существование "клетки" и ее распад происходят в режиме "избыточного крыла".

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном статье мы представили обзор основных достижений, достигнутых за последние годы, в понимании микроскопической природы диэлектрического отклика жидкой воды в гига и терагерцовом диапазонах частот. Несмотря на кажущуюся простоту воды, объяснение ее диэлектрических свойств представляется для научного сообщества достаточно сложной задачей. Если понимание микроскопических процессов в воде в области ГГц в какой-то степени достигло общего согласия специалистов, то разногласия в объяснении диэлектрического поведения воды в области ТГц до сих пор сохраняются. Наличие разногласий непременно будут стимулировать развитие новых идей для объяснения недебаевского поведения воды в терагерцовом диапазоне, поэтому в ближайшем будущем интерес к изучению диэлектрических свойств воды не будет угасать.

Если резюмировать те идеи, что были освещены выше, то в настоящее время наиболее согласующуюся с измерениями, полученными от широкого спектра экспериментальных методов изучения воды, на наш, конечно, взгляд, соответствует интерпретация диэлектрической релаксации воды, базирующаяся на модели миграции структурных дефектов по сетке водородных связей, которая может дополняться, как один из вариантов, присутствием колебательной динамики сетки [31]. Учет флуктуаций сетки водородных связей не противоречат идеям работ [38,41].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ball P. Water – an enduring mystery. *Nature*, 2008, 452:291-292.
2. Ellison WJ. Permittivity of Pure Water, at Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25THz and the Temperature Range. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2007, 36:1-18.
3. Levy E, Puzenko A, Kaatze U, Ben Ishai P. and Feldman Y. Dielectric spectra broadening as the signature of dipole-matrix interaction. I. Water in nonionic solutions. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136:114502.
4. Ellison WJ, Lamkaouchi K and Moreau JM. Water: a dielectric reference. *J. Mol. Liq.*, 1996, 68:171-279.
5. Ronne C, Thrane L, Astrand PO, Wallqvist A, Mikkelsen KV and Keiding SR. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107:5319-5331.
6. Mätzler C. *Thermal microwave radiation: applications for remote sensing*. London, Institution of Engineering and Technology Publ., 2006.
7. Kaatze U. Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments. *Meas. Sci. Technol.*, 2007, 18:967-976.
8. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. Network defects and molecular mobility in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96:3857-3865.
9. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. Effect of defects on molecular mobility in liquid water. *Nature*, 1991, 354:218-221.
10. Kaatze U, Behrends R and Pottel R. Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, 305:19-28.
11. Buchner R, Barthel J and Stauber J. The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C. *Chem. Phys. Lett.,* 1999, 306:57-63.
12. Yada H, Nagai M and Tanaka K. Origin of the fast relaxation component of water and heavy water revealed by terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 464:166-170.
13. Rønne C, Astrand PO and Keiding SR. THz Spectroscopy of Liquid H_2O and D_2O. *Phys. Rev. Lett.*, 199, 82:2888-2891.
14. Malenkov GG, Tytik DL and Zheligovskaya EA. Hydrogen bonds in computer-simulated water. *J. Mol. Liq.*, 1999, 82:27-38.
15. Brubach JB, Mermet A, Filabozzi A, Gerschel A and Roy P. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *J. Chem. Phys.,* 2005, 122:184509-1-7.

16. Chumaevskii NA, Rodnikova MN and Sirotkin DA. Raman spectra of light and heavy water in the O-H and O-D stretching vibrations region. *J. Mol. Liq.*, 1999, 82:39-46.
17. Zasetsky AY. Dielectric relaxation in liquid water: two fractions or two dynamics? *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:117601-1-5.
18. Fukasawa T, Sato T, Watanabe J, Hama Y, Kunz W and Buchner R. Relation between Dielectric and Low-Frequency Raman Spectra of Hydrogen-Bond Liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:197802-1-4.
19. Hansen JS, Kisliuk A, Sokolov AP and Gainaru C. Identification of Structural Relaxation in the Dielectric Response of Water. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116:237601-1-5.
20. Debye P. *Polar Molecules*. Chemical Catalog Co., New York, 1929.
21. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. *Nature,* 1991, 354:218-221.
22. Agmon N. Liquid Water: From Symmetry Distortions to Diffusive Motion. *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45:63-73.
23. Podeszwa R and Buch V. Structure and dynamics of orientational defects in ice. *Phys. Rev. Lett.,* 1999, 83:4570-4573.
24. Popov I, Puzenko A, Khamzin A, Feldman Y. The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17:1489-1497.
25. Popov I, Lunev I, Khamzin A, Greenbaum A, Gusev Y, Feldman Y. The low-temperature dynamic crossover in dielectric relaxation of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19:28610.
26. Khamzin AA, Nigmatullin RR. Multiple-trapping model of dielectric relaxation of the ice Ih. *J. Chem. Phys.*, 2017, 147(20):204502.
27. Khamzin AA, Nasybullin AI. Trap-controlled proton hopping: interpretation of low-temperature dielectric relaxation of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(35):23142-23150.
28. Khamzin AA, Nasybullin AI. Langevin approach to the theory of dielectric relaxation of ice Ih. *Physica A*, 2018, 508:471-480.
29. Christensen JH, Smith AJ, Reed RB and Elmore KL. Dielectric Properties of Phosphoric Acid Solutions at 25°C. *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11:60-63.
30. Laage D and Hynes JT. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science,* 2006, 311:832-835.
31. Popov I, Ben Ishai P, Khamzin A and Feldman Yu. The mechanism of the dielectric relaxation in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2016, 18:13941.
32. Khamzin AA, Popov II, Nigmatullin RR. Correction of the power law of ac conductivity in ion-conducting materials due to the electrode polarization effect. *Phys. Rev. E*, 2014, 89:032303-1-8.
33. Artemov VG. A unified mechanism for ice and water electrical conductivity from direct current to terahertz. *Physical Chemistry Chemical Physics,* 2019, 21(15):8067-8072.
34. Elton DS and Fernández-Serra M-V. Polar nanoregions in water: A study of the dielectric properties of TIP4P/2005, TIP4P/2005f and TTM3F. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140:124504.
35. Walrafen GE, Hokmabadi MS, Yang WH, Chu YC and Monosmith B. Collision-induced Raman scattering from water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:2909-2917.
36. Alexander S and Orbach R. Density of states on fractals: «fractons». *J. Phys. Lett.*, 1982, 43:L625-L631.
37. Elton DC. The origin of the Debye relaxation in liquid water and fitting the high frequency excess response. *Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2017, 19:18739.
38. Lunkenheimer P, Emmert S, Gulich R, Köhler M, Wolf M, Schwab M and Loidl A. Electromagnetic-radiation absorption by water. *Phys. Rev. E*, 2017, 96:062607-1-10.
39. Lunkenheimer P and Loidl A. Dielectric spectroscopy of glassforming materials: α-relaxation and excess wing. *Chem. Phys.*, 2002, 284:205-219.
40. Leheny RL and Nagel SR. High-frequency asymptotic shape of the primary relaxation in supercooled liquids. *Europhys. Lett.,* 1997, 39:447-452.
41. Ngai KL. Interpretation of the GHz to THz dielectric relaxation dynamics of water in the framework of the Coupling Model. *J. Mol. Liq.,* 2018, 253:113-118.
42. Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, Wang L-M, Ngai KL. Many-Body Nature of Relaxation Processes in Glass-Forming Systems. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3:735-743.

Хамзин Айрат Альбертович
к.ф.-м.н.
Казанский федеральный университет, Институт физики
16а, ул. Кремлевская, Казань 420008, Россия
airat.khamzin1976@gmail.com.