

СОДЕРЖАНИЕ

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

- 3 **Оценка времен релаксации «решеточных» трансляционных квазичастичных возбуждений в жидких системах на основе длинноволновых ИК спектров в рамках кластерно-континуального приближения**
Демидов В.Н.
- 12 **Оптика дихроичных хиральных фотонных кристаллов (наклонное падение)**
Варданян Г.А., Геворгян А.А.
- 19 **Определение размеров дисперсных частиц в жидкости по спектрам малоуглового рассеяния Ми в УФ и видимом диапазонах**
Левин А.Д.
- 23 **Состав и спектральные проявления молекулярных комплексов, образующихся в растворах фтористого водорода в метаноле**
Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., Быков И.В., Кепман А.В.

ЛАЗЕРНАЯ ФИЗИКА И ТЕХНИКА

- 28 **Моделирование твердотельного лазера с диодной накачкой и параметрическим преобразователем частоты излучения**
Гагарский С.В., Гнатюк П.А., Назаров В.В., Приходько К.В., Хлопонин Л.В., Храмов В.Ю.

РАСЧЕТ, ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ПРОИЗВОДСТВО ОПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

- 35 **Анаберрационный мениск в схеме контроля выпуклых несферических поверхностей вращения второго порядка**
Ермолаева Е.В., Зверев В.А.

ГОЛОГРАФИЯ

- 41 **Реализация нечеткой логики с исключениями методом фурье-голографии**
Алексеев А.М., Павлов А.В.

ОПТИЧЕСКОЕ ПРИБОРОСТРОЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 47 **Оптический датчик положения объекта в пространстве и средство его контроля**
Славнов С.Г.

- 51 **Вариант построения многофункциональной оптико-локационной системы с круговой зоной обзора**
Прилипко А.Я., Павлов Н.И.

ОПТИЧЕСКОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ

- 57 **Метаматериалы с отрицательным показателем преломления**
Жилин А.А., Шепилов М.П.
- 71 **Исследование пористых стекол методами оптической спектроскопии**
Евстрапов А.А., Есикова Н.А., Антропова Т.В.
- 78 **Определение оптических постоянных тонких металлических пленок во время их осаждения в вакууме**
Андреев С.В., Путилин Э.С.
- 82 **Лазерные зеркала с переменной по поверхности оптического элемента фазой отраженного волнового фронта**
Губанова Л.А.
- 87 **Формирование градиентных слоев на сферических подложках**
Губанова Л.А., Путилин Э.С.

ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА

- 92 **Фотолитография в производстве круговых оптических шкал на Уральском оптико-механическом заводе**
Кручинин Д.Ю.

ИНФОРМАЦИЯ

- 95 **Международная конференция “Оптоинформатика 2008”**
- 96 **XIII Международная конференция “Оптика лазеров-2008”**
- 97 **XIII International Conference “Laser Optics-2008”**
- 98 **Коллективная монография “Оптика наноструктур”**
- 99 **Монография “Оптические методы визуализации газовых потоков”**

Сдано в набор 16.01.08. Подписано в печать 00.00.08. Формат бумаги 60×84/8.
Бумага офсетная № 1. Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Заказ № 00. Отпечатано в ООО «ЦТТ». Тираж 300 экз. Цена подписная.
Адрес типографии: 199034, Санкт-Петербург, Биржевая линия, д. 16.
Качество графических материалов соответствует представленным оригиналам.

Научный редактор **Н.Ф. Соболева**
Корректор **Э.А. Рождественская**

ФИЗИЧЕСКАЯ ОПТИКА

УДК 539.194

ОЦЕНКА ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ “РЕШЕТОЧНЫХ” ТРАНСЛЯЦИОННЫХ КВАЗИЧАСТИЧНЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ДЛИННОВОЛНОВЫХ ИК СПЕКТРОВ В РАМКАХ КЛАСТЕРНО-КОНТИНУАЛЬНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

© 2008 г. В. Н. Демидов, канд. хим. наук

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Санкт-Петербург

Сопровождающиеся поглощением энергии в низкочастотной ИК спектральной области квазирешеточные трансляционные колебательные переходы в жидких системах и релаксация возбужденных колебательных состояний интерпретированы в терминах теории автоколебательных процессов. В результате применения одномерного итерируемого отображения последования в виде рекуррентных соотношений теории автоколебаний найдена взаимосвязь между временами релаксации фононоподобных “решеточных” трансляционных квазичастичных колебательных возбуждений в жидких системах и соответствующими колебательными частотами, а также сделана оценка времен релаксации для ряда неполярных, полярных и ассоциированных молекулярных жидкостей. Обсуждена проблема применимости квантово-механического соотношения неопределенности для энергии и времени в низкочастотной ИК спектроскопии.

Коды OCIS: 300.6270, 300.6250.

Поступила в редакцию 02.07.2007.

Оценка времен релаксации возбужденных состояний – электронных, вибронных и колебательных – составляет, как известно, одновременно предмет изучения экспериментальной и теоретической спектроскопии. Как для твердого тела, так и в случае жидких систем времена релаксации амплитуды и энергии (характерные времена их убывания) “решеточных” трансляционных колебательных возбужденных состояний являются важными физико-химическими характеристиками поведения конденсированных сред, непосредственно определяющиеся характером межчастичных (межмолекулярных) взаимодействий в них [1, 2]. Для твердого состояния вопросы, касающиеся процессов релаксации колебательных квазичастичных возбуждений, достаточно разработаны. Это относится к релаксации поперечных тепловых фононов, связанных с собственными трансляционными решеточными колебаниями изотропной среды (механизм Ландау–Румера [3, 4]), фононным процессам в полимерах [5, 6], а также к фононной релаксации колебательно-возбужденных состояний адсорбированных молекул на твердых поверхностях [7]. Для жидких систем в этой области исследований остается еще немало нерешенных проблем.

Покажем, как, находясь в рамках оригинального кластерно-континуального приближения, можно интерпретировать квазирешеточные трансляцион-

ные колебательные ИК переходы поглощение–испускание в жидких системах в терминах теории протекающих в открытых системах автоколебательных процессов [8].

Как известно, движения, представляемые предельными циклами, называются автоколебаниями. Необходимое условие их возникновения – существование процессов энерго- (или) массообмена с окружающей средой. Являясь автономными, автоколебания происходят в открытых системах, параметры которых явно не зависят от времени. Важный признак автоколебаний – независимость их амплитуды и периода от начальных условий. Фазовая траектория автоколебаний, или предельный цикл – особая (выделенная) замкнутая траектория, которая топологически отличается от всех других траекторий, проходящих в ее окрестности [8, 9].

Эффективные кластеры в структуре континуума можно представить как подсистемы, находящиеся в контакте с термостатом (тепловым резервуаром). В этом случае подвод к таким подсистемам (кластерам) теплоты из континуума (теплового резервуара) в виде теплового излучения и его отвод в континуум представляют собой не что иное, как процессы поглощения–испускания квантов энергии в низкочастотной ИК спектральной области. Ранее такие процессы рассматривались нами в рамках кластерно-континуального приближения метода

термодинамических функционалов внутренних структурных обобщенных координат как тепловое возбуждение среднестатистических эффективных квазичастичных (квазисвободных) кластеров в конденсированных континуумах [10–13]. При этом было показано, что равновесные свойства таких кластеров подчиняются известным соотношениям макроскопической термодинамики с той лишь разницей, что последние включают специфические, характеристические параметры, такие как эффективный диаметр кластеров ξ^* (эффективный радиус межчастичных взаимодействий), эффективный объем v^* , эффективное внутреннее давление p^* [10–13], а квантовые переходы эффективных кластеров в структурах конденсированных континуумов в возбужденное состояние удовлетворяют соотношениям типа Клаузиуса–Клапейрона или Гребенщикова [14], т. е. являются изобарическими или изохорическими квазифазовыми переходами первого рода, происходящими при постоянных внутреннем давлении p^* или внутреннем объеме v^* в некотором интервале температур, что до некоторой степени сближает их с фазовыми структурными переходами второго рода. Фазовые переходы такого промежуточного типа были кратко рассмотрены Я.И. Френкелем [15].

При таком подходе релаксация возбужденного трансляционного колебательного состояния эффективных кластеров – это по сути процесс “затухания” трансляционных колебаний, связанный с преодолением сил пассивного сопротивления (сил внутреннего трения). Тогда возвращение кластеров в возбужденное состояние – это процесс, сопровождающийся поглощением квантов энергии, получаемой от теплового резервуара (конденсированного континуума).

Поглощение низкоэнергетических квантов и последующая релаксация трансляционного колебательного возбуждения, которая в данном случае соответствует выделению теплового излучения, поэтому весьма схожи, например, с поведением механических часов с маятником и гирей, рассмотренным в работе [8]. Вследствие трения маятник теряет энергию, которая восполняется за счет потенциальной энергии гири в поле тяжести. Регулярность хода часов обеспечивается поступлением энергии в систему порциями ΔE один раз за каждый период колебаний T_0 . Порция энергии ΔE определяет амплитуду установившихся колебаний маятника вне зависимости от его первоначального отклонения. Применительно к трансляционным “решеточным” колебаниям в жидких системах порция энергии ΔE в нашей простой модели равна, очевидно, $h\nu_{\max}$ (ν_{\max} – частота максимума наблюдаемой

полосы поглощения в низкочастотной ИК области). Последовательные значения энергии $E_{n+1}^{\text{кон}}$ и $E_n^{\text{кон}}$ автоколебательной подсистемы после каждой “подпитки” энергии связывает рекуррентное соотношение (отображение последования) [8]

$$E_{n+1}^{\text{кон}} = E_n^{\text{кон}} \exp(-2\gamma T_0) + \Delta E. \quad (1)$$

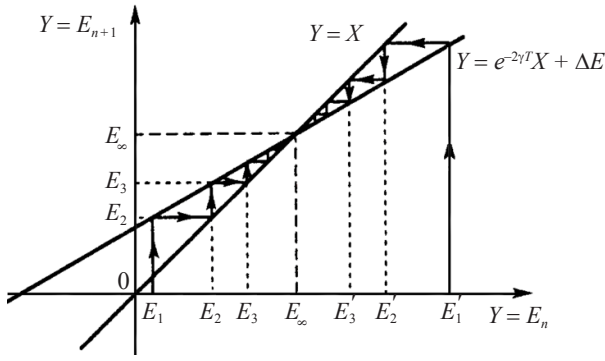
Здесь $\gamma = 1/(2\tau_E) = 1/\tau_A$, где $1/\gamma$ – время жизни возбужденного состояния (время жизни фононоподобного состояния квазирешетки жидкой системы), τ_E и τ_A – характерные времена затухания энергии и амплитуды соответственно (т. е. речь идет о колебаниях с амплитудой, экспоненциально убывающей с характерным временем τ_A).

Для стационарного режима автоколебаний с малым (“жидким”) трением, при котором сила трения прямо пропорциональна скорости движущихся частиц (что справедливо, в частности, для жидкостей), как следствие (1), выполняется соотношение [8]

$$E_\infty = \Delta E / [1 - \exp(-2\gamma T_0)]. \quad (2)$$

Для отображения последования (1) в координатах E_n, E_{n+1} может быть построена так называемая лестница Ламерея (см. рисунок), показывающая временную сходимость энергии E_n осциллятора с трением, находящегося под периодическим внешним воздействием, к своему среднестатистическому значению $\langle E \rangle = E_\infty$. Рекуррентное соотношение (1) – это частный случай отображения последования. В общем случае одномерное итерированное отображение последования задает функция $x_{n+1} = f(x_n)$ (n – дискретное время), представляющая собой оператор эволюции [9]. Точка $\langle E \rangle = E_\infty$ является неподвижной точкой отображения (1), так как если взять ее в качестве начальной точки последовательности, то все последующие точки отображения будут совпадать с ней. Ступенчатая линия, показанная на рисунке стрелками, и прямая линия $Y = X$ могут рассматриваться в данном случае как функции, описывающие процессы, аналогичные реализации бистабильной динамики при синхронизации периодических систем. Синхронизация нелинейных колебаний является одним из фундаментальных явлений природы и рассматривается в настоящее время как процесс самоорганизации взаимодействующих систем. Под синхронизацией обычно понимают установление определенных соотношений между характерными временами, частотами или фазами колебаний парциальных систем в результате их взаимодействия [16]. Ступенчатая линия на рисунке может быть однозначно связана с функцией Хевисайда $\theta(x)$, что указывает на ее внутреннюю фрактальную природу.

В условиях вынужденной синхронизации (синхронизации автоколебаний внешним сигналом –



Лестница Ламерея для отображения (1).

в нашем случае периодическим поступлением энергии), как отмечается в работе [16], стохастическая бистабильная динамика в глобальном масштабе может быть достаточно хорошо аппроксимирована дискретным процессом. Изменения фазы можно интерпретировать как переключения между аттракторами. Эти события происходят в случайные моменты времени t_k , определяемые функцией распределения или динамическим процессом. При этом наблюдаемая переменная пересекает некоторый фиксированный уровень, что позволяет определить момент переключения из одного состояния в другое. Таким образом, бистабильная система может быть сведена к простой случайной последовательности. При этом средняя круговая частота $\langle \omega \rangle$ при $T \rightarrow \infty$ определяется как

$$\langle \omega \rangle = \lim(1/T) \pi M(T),$$

где $M(T)$ – число переключений за время T . Средняя частота $\langle \omega \rangle$ оказывается связанной с характерным временем системы. Для режима спирального хаоса *характерным временем*, по Пуанкаре, служит средний период T возврата фазовой траектории к некоторой секущей поверхности. В таких ситуациях справедливо равенство $\langle T \rangle = 2\pi/\langle \omega \rangle$ [16], которое совпадает с соотношением, связывающим время релаксации $\tau_{\text{рел}}$ некоторого колебательного процесса и релаксационную круговую частоту $\omega_{\text{рел}}$

$$\tau_{\text{рел}} = 2\pi/\omega_{\text{рел}}.$$

Это согласуется с тем, что в данном случае средняя круговая частота колебаний $\langle \omega \rangle$ практически совпадает с основной круговой частотой ω_0 спектра мощности.

В рамках оригинального кластерно-континуального приближения [10–13] средние эффективные кластеры рассматриваются как радиальные одномерные осцилляторы, средняя колебательная энергия которых определяется известным термодинамическим соотношением [17]

$$\langle E \rangle = E_\infty = h\nu_0/[\exp(h\nu_0/kT) - 1]. \quad (3)$$

Из выражений (1)–(3) следует

$$h\nu_0/[\exp(h\nu_0/kT) - 1] = \Delta E/[1 - \exp(-T_0/\tau_E)] = h\nu_{\text{max}}/[1 - \exp(-T_0/\tau_E)]. \quad (4)$$

Поскольку период колебаний связан с их частотой хорошо известной формулой

$$T_0 = 1/\nu_{\text{max}}, \quad (5)$$

то из (4) и (5) получаем

$$h\nu_0/[\exp(h\nu_0/kT) - 1] = h\nu_{\text{max}}/[1 - \exp(-1/(\nu_{\text{max}}\tau_E))]. \quad (6)$$

Если принять, что

$$h\nu_0 \approx h\nu_{\text{max}}, \quad (7)$$

то из (6) и (7) следует приближенное соотношение

$$\exp(h\nu_{\text{max}}/kT) + \exp(-1/(\nu_{\text{max}}\tau_E)) = 2. \quad (8)$$

При малых потерях на трение ($2\gamma T \ll 1$) выражение (2) существенно упрощается

$$E_\infty = \Delta E/(2\gamma T_0) = \Delta E\tau_E/T_0. \quad (9)$$

Как было показано ранее [10], для молекулярных жидкостей при обычной температуре частоты трансляционных “решеточных” колебаний настолько малы, что значение $\langle E \rangle$ в выражениях (3) и (4) достаточно точно равно его квазиклассическому пределу

$$\langle E \rangle = kT. \quad (10)$$

Из выражений (3), (9) и (10) следует

$$h\nu_0/[\exp(h\nu_0/kT) - 1] = kT = \Delta E\tau_E/T_0 = h\nu_{\text{max}}\tau_E/T_0, \quad (11)$$

а из (11) и (5) получаем

$$kT/h\nu_{\text{max}} = \tau_E/T_0 = \tau_E\nu_{\text{max}} \quad (12)$$

или

$$\tau_E = kT/h\nu_{\text{max}}^2 = (kT/h\nu_{\text{max}})h/\Delta E. \quad (13)$$

С учетом выражения

$$\nu_{\text{max}} = (kT/h)[(\alpha^*\beta/\alpha\beta^*) - 1],$$

полученного на основе кластерно-континуального приближения [10], (13) может быть преобразовано к виду

$$\tau_E = \hbar^2/\{kT[(\alpha^*\beta/\alpha\beta^*) - 1]^2\},$$

где α , β и α^* , β^* – коэффициенты изобарического расширения и изотермической сжимаемости основ-

ного и возбужденного состояний. Последнее выражение устанавливает новую важную взаимосвязь между временем τ_E релаксации “решеточных” трансляционных колебательных возбуждений в жидких системах и соответствующими обобщенными термодинамическими восприимчивостями α , β и α^* , β^* .

Рассчитанные по соотношению (13) значения времени релаксации τ_E для ряда неполярных, полярных и ассоциированных жидкостей приведены в таблице. Для неполярных и полярных апротонных жидкостей значения τ_E весьма близки временам $\tau_{ан}$ релаксации анизотропии, найденным из крыла линий рэлеевского рассеяния света и отражающим вращательную подвижность молекул в жидкостях, и времени τ_r поворотного-колебательной релаксации, найденному из их ИК спектров в области частот, отвечающих внутримолекулярным колебаниям (см. таблицу). Для тех же жидкостей τ_E меньше времени τ_e диэлектрической дипольной релаксации, хотя порядок этих величин один и тот же. Для полярных ассоциированных водородными связями алканолов и воды значения τ_E существенно меньше, чем τ_e . Это согласуется с тем, что в неполярных и малополярных молекулярных жидкостях основными структурными единицами являются мономеры, в то время как для ассоциированных жидкостей средние кластерные числа g превышают 2 [27]. Величины τ_e , по-видимому, отражают вращательно-трансляционные межмолекулярные взаимодействия в существенно большей степени, чем это имеет место для характеристик τ_E . Очевидно, что для затухания вращательных кластерных движений в случае ассоциированных жидкостей с межмолекулярными водородными связями требуется существенно больше времени, чем для малополярных или неполярных жидких сред.

Так как отношение $kT/h\nu_{max}$ в случае молекулярных жидкостей больше или равно 1 (а точнее, находится в пределах 3,3–1,0 [10]), то из (13) вытекает, что время релаксации энергии возбужденного трансляционного колебательного состояния эффективных квазичастичных кластеров, или время релаксации квазичастичных трансляционных колебательных возбуждений в этих жидких средах, лежит обычно в интервале значений

$$\tau_E = (3,3 - 1,0)h/\Delta E. \quad (14)$$

Отсюда следует

$$\tau_E \Delta E = (3,3 - 1,0)h, \quad (15)$$

что иначе можно передать неравенством

$$\tau_E \Delta E \geq h, \quad (16)$$

которое имеет вид известного квантово-механического соотношения неопределенностей [18–20]

$$\tau_E \Delta E \geq h/4\pi, \quad (17)$$

введенного в физику Н. Бором [28] для энергии и времени по аналогии с соотношениями неопределенностей Гейзенберга для координат и импульса. Таким образом, выражение (16) имеет смысл

$$\delta\tau \Delta E \geq h, (\delta\tau = \tau_E) \quad (18)$$

и может быть переписано как

$$\delta\tau v_{max} \geq 1. \quad (19)$$

Используя

$$\delta\tau = 1/\delta v_{max},$$

что совершенно аналогично (5), запишем последнее соотношение (19) по-иному

$$\delta v_{max} \geq v_{max}, \quad (20)$$

где δv_{max} может быть интерпретирована как полуширина полосы поглощения в низкочастотной ИК области [18]. Это полностью согласуется с важной корреляцией, полученной при обсуждении статистических механизмов формирования низкочастотных ИК спектров межмолекулярных колебаний жидкостей [1, 29] и результатами работы [30], в которой в рамках кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов внутренних структурных координат дано теоретическое обоснование взаимосвязи между δv_{max} и v_{max} . Результаты настоящей работы свидетельствуют о согласовании между вероятностной интерпретацией квантово-механического описания и статистической трактовкой релаксационных процессов, связанных с трансляционными “решеточными” межчастичными колебаниями в жидких системах.

Таким образом, полученное в настоящей работе выражение для времени затухания τ_E энергии, или времени релаксации квазичастичных трансляционных колебательных возбуждений в жидких системах (15), конкретизирует известное квантово-механическое соотношение неопределенности (17) для энергии и времени. Поскольку неопределенность энергии ΔE непосредственно связана с шириной спектральной полосы поглощения $\Delta\nu$ соотношением

$$\Delta E = h\Delta\nu,$$

то, чем больше время жизни, или время релаксации, тем меньше неопределенность энергии перехода и уже спектральная полоса, т. е. $\Delta\nu \geq 1/\tau_E$.

Здесь следует отметить, что применение последнего выражения для оценок времен релаксации, в частности, исходя из полуширины спектральных полос в различных конкретных вариантах спек-

Волновые числа ν_{\max} максимумов полос поглощения в длинноволновых ИК спектрах молекулярных жидкостей, рассчитанные значения времен τ_E релаксации энергии возбужденных “решеточных” трансляционных колебательных состояний, времен $\tau_{\text{ан}}$ релаксации анизотропии рэлеевского рассеяния и времен τ_ϵ диэлектрической дипольной релаксации (переориентации) (20–25 °С)

Жидкости	ν_{\max} , см ⁻¹ [21]	$\tau_E \times 10^{12}$, с по (13)	$\tau_{\text{ан}} \times 10^{12}$, с [23]	$\tau_\epsilon \times 10^{12}$, с [24]
<i>Неполярные жидкости</i>				
Тетрахлорметан	49	2,9	—	—
Тетранитрометан	58	2,1	—	—
Бензол	70	1,4	2,0	—
Циклогексан	80	1,1	—	—
Дисульфид углерода	70	1,4	~1,7*; 1,8	—
<i>Полярные жидкости</i>				
Дихлорметан	56	2,2	—	—
Хлороформ	48	3,0	~1,7*	5,4 [25]
Иодметан	60	1,9	—	—
Нитрометан	80	1,1	—	—
Диоксан	70	1,4	—	—
Бромформ	35	5,7	3,5	—
Толуол	65	1,7	3,7	6,5
Фторбензол	38	4,8	3,7	5,4
Хлорбензол	48	3,0	6,4	9,8
Бромбензол	38	4,8	8,4	14,9
<i>Сильно полярные жидкости</i>				
Ацетофенон	76	1,2	16 [25]	39 [25]
Ацетон	79	1,1	1,1 [26]	3,2
Бензонитрил	55	2,3	17 [25]	48 [25]
Нитробензол	50	2,8	44 [25]	49
Нитрометан	80	1,1	—	—
Ацетонитрил	90	0,9	1,4 [26]	3,8 (30 °С)
<i>Жидкости, ассоциированные водородными связями</i>				
Метанол	130	0,4	2,7 [25]	65** [21], 58** [25], 1,4*** [25]
Этанол	110	0,6	4,0 [25]	134** [21], 143** [25], 2,9*** [25]
1-пропанол	145	0,3	5,0 [25]	430** [21], 530** [25]
Трет-бутиловый спирт	150	0,3	—	—
1-пентанол	150	0,3	11,0 [25]	920** [21], 927** [24], 715** [25], 27,6***, 2,6*** [24]
1-гексанол	160	0,3	15,0 [25]	1045** [25]
1-гептанол	190	0,2	21,0 [25]	1440** [25]
3-гептанол	245	0,1	—	—
4-гептанол	225	0,1	—	—
Вода	193	0,2	—	9,6

* Времена τ_r поворотно-колебательной (ориентационной) релаксации [22].

** Времена релаксации, полученные по первой области дисперсии.

*** Времена релаксации, полученные по второй и третьей областям дисперсии.

ральных методов, основанных на резонансном поглощении [31], было в свое время подвергнуто критике [32]. Эта критика основана на том, что время есть некоторый параметр определенной группы преобразований, который не может служить динамической переменной подобно операторам положения и импульса, не является внутренней, собственной переменной и не принадлежит частной подсистеме. Такое время не принадлежит семейству операторов в гильбертовом пространстве, которое необходимо ассоциировать с дискретно-континуальной совокупностью множеств микросистема–окружение (в нашем рассмотрении кластер–континуум), не является случайной переменной (наблюдаемой) и с ним не связано никакое распределение вероятностей. С точки зрения Леви–Леблонда [32], имеет силу только соотношение

$$\delta t \Delta E \geq \hbar/2, \text{ при } \delta t = \Delta A / \langle \partial A / \partial t \rangle, \quad (21)$$

где A – произвольная динамическая переменная системы в рассматриваемом состоянии.

Следует, однако, обратить внимание на то, что в соотношениях (16), (18) речь идет как раз о внутреннем времени – времени жизни, или времени релаксации τ_E . Как известно, внутреннее время может быть и дискретным, и представимым в операторной форме [33]. На существование тонкого различия между принципом неопределенности Гейзенберга и Бора указывалось и ранее [34, 35]. При этом отмечалось, что принцип Бора следует рассматривать как следствие уравнения Шредингера и связывать с характерным временем τ , за которое происходит эволюция системы из возбужденного нестационарного состояния в стационарное (или равновесное).

Что касается выражения (21), то равенство

$$\delta t = \Delta A / \langle \partial A / \partial t \rangle,$$

входящее в его состав, можно переписать как

$$\delta \tau = \Delta A / \langle \partial A / \partial t \rangle, \quad (22)$$

где τ , по-видимому, определяет не время вообще, а именно время релаксации. Это становится понятным, если принять во внимание известное феноменологическое положение о времени релаксации τ при рассеянии из состояния k в равновесное состояние k^0 , что сопровождается уменьшением некоторой функции состояния, или динамической переменной f_k [36]

$$-\partial f_k / \partial t|_{\text{scat}} = g_k / \tau, \quad (23)$$

где $g_k = f_k - f_k^0, f_k^0$ – функция равновесного состояния.

Можно показать, что (22) тождественно (23). Поэтому соотношение Леви–Леблонда (21) эквивалентно соотношению неопределенности Бора (17).

Принятая в настоящей работе модель, направленная на исследование энергетических взаимоотношений в жидких системах между эффективными кластерами и окружающей континуальной средой, позволяет говорить о временных характеристиках, определяющих временные масштабы таких выделенных кластерных подсистем и среды, а именно о времени эволюции $\tau_{\text{эвол}}$ подсистем и времени корреляции $\tau_{\text{корр}}$, характеризующем флуктуации в среде. Для установившихся собственных трансляционных “решеточных” межмолекулярных колебаний с частотой ν_0 они, естественно, связаны равенством $\tau_{\text{эвол}} = \tau_{\text{корр}}$. Время $\tau_{\text{корр}}$ может быть определено в этом случае (для стационарного в широком смысле процесса) как площадь, заключенная под графиком нормированной корреляционной функции (соответствующая частота $\nu_{\text{корр}}$ – как площадь под графиком нормированного низкочастотного спектра в “чистом” виде) [37],

$$\tau_{\text{корр}} = (1/C(0)) \int_0^{\infty} C(\tau) d\tau.$$

Для экспоненциально убывающей корреляционной функции $C(\tau)$, например, типа Орнштейна–Уленбека выполняется

$$C(\tau) = C(0) \exp(-\gamma\tau),$$

что приводит к соотношению

$$\tau_{\text{корр}} = \gamma^{-1},$$

которое было использовано в (1).

Оценка микроскопических времен релаксации τ_E по соотношению (13) применительно именно к трансляционным “решеточным” межмолекулярным колебаниям, выполненная в настоящей работе, проведена для молекулярных жидкостей впервые. Нам не удалось найти аналогичные данные в литературе. Поэтому сопоставить полученные значения τ_E с подобными величинами, найденными другим путем, пока не представляется возможным. Относительно времен релаксации (времен корреляции) ранее высказывалось весьма радикальное мнение, согласно которому эти параметры являются самостоятельными характеристиками того или иного молекулярного движения, исследуемого определенным физическим спектральным методом [38]. Тем не менее, с нашей точки зрения, целесообразно сопоставление значений τ_E с известными релаксационными характеристиками межмолекулярных движений других типов.

Предложенный выше подход к оценке времен релаксации трансляционных квазичастичных возбуждений в жидких средах может быть легко рас-

пространен на рассмотрение либрационных молекулярных движений. И в этом случае время τ_E релаксации связано с либрационной частотой ν_{\max} соотношением типа (13). Поскольку (см. таблицу) времена τ_E трансляционной колебательной релаксации энергии, рассчитанные по (13), а также времена τ_r ориентационной поворотной-колебательной релаксации, времена $\tau_{\text{ан}}$ релаксации анизотропии, найденные из крыла линии рэлеевского рассеяния света, и времена τ_e диэлектрической релаксации, рассчитанные из диэлектрических измерений, отражающие вращательную подвижность молекул, для малополярных молекулярных жидкостей весьма близки, то напрашивается вывод о том, что в этом случае близкими должны оказаться и соответствующие колебательные частоты. Это указывает на то, что полосы поглощения в длинноволновых ИК спектрах жидкостей формируются колебаниями обоих типов: и трансляционными “решеточными”, и либрационными (ограниченными ротациями) молекулярными движениями. Для ассоциированных молекулярных жидкостей соответствующие полосы максимально разнесены в ИК спектрах, что наиболее ярко проявляется в случае воды, для которой частоты $\nu_{\max}^{\text{тр}}$ трансляционных “решеточных” колебаний и $\nu_{\max}^{\text{либ}}$ либрационных колебаний соответственно равны 193 и 667 см^{-1} . При переходе к малополярным, и в особенности неполярным, жидкостям они существенным образом накладываются друг на друга, что говорит о значительном коррелировании трансляционного “решеточного” и либрационного молекулярных движений в среде. Одним из теоретических обоснований однозначного соответствия (практически равенства) для неполярных жидкостей между трансляционными “решеточными” и либрационными частотами может служить альтернативное рассмотрение “высвобождения” молекул из конденсированной среды при испарении таких жидкостей, проведенное еще Мелвином-Хьюзом [39].

Поскольку энтальпия испарения $\Delta_r H$ отражает при таком рассмотрении интегрально переход либраций во вращательные движения (“освобождение” либраций), то применительно к неполярным жидким средам, где отсутствуют неоднородности (кластерные подструктуры), дифференциальная характеристика – энергия либрационного перехода $h\nu_{\max}$, при условии выполнения *принципа структурно-термодинамического подобия* микро- и макроуровней структурной организации среды, будет близка к энергии трансляционного “решеточного” колебательного перехода. Для абстрактного бесструктурного жидкого континуума в таком случае должно реализоваться полное коррелирование трансляционных “решеточных” и либрационных частот, что

будет рассмотрено в дальнейшем в рамках феноменологического приближения эффективных кластеров с разделяющей пограничной термодинамической поверхностью.

Сопоставим значения τ_E для бромформа с временами корреляции трансляционного движения $\tau_{\text{тр}}$ и временами вращательной корреляции $\tau_{\text{вр}}$, полученными методом ядерной магнитной релаксации, с учетом двух механизмов релаксации: спин-вращательной и диполь-дипольной (внутри- и межмолекулярной) [40]. В работе [40] экспериментальные данные были сопоставлены с расчетными на основе модели Бломбергера–Парсела–Паунда, модифицированной с учетом факторов вращательной и трансляционной (сдвиговой) микровязкости. Время трансляционной корреляции CHBr_3 $\tau_{\text{тр}}$ составило $10,4 \times 10^{-12}$ с, а время $\tau_{\text{вр}}$ вращательной корреляции $4,1 \times 10^{-12}$ с, что близко к значению $\tau_E = 5,6 \times 10^{-12}$ с, найденному нами. При этом рассчитанные значения энергии активации V_0 для ориентационного движения, а также внутри- и межмолекулярных диполь-дипольных механизмов релаксации соответственно составили 11,67, 11,59 и 13,64 кДж/моль. Следует заметить, что эти значения превышают значения V_0 , полученные в рамках модели заторможенного вращения молекул в полярных и ассоциированных молекулярных жидкостях [41], развитой на основе представлений о формируемом короткодействующими стерическими силами ближнего порядка в плотных системах и асимптотических формул для фактора Кирквуда $g_k(T)$, связывающих $g_k(T)$ с величиной энергетических барьеров межмолекулярного вращения в жидкостях V_0 . Барьеры, по данным [41], последовательно возрастают при переходе от простых полярных жидкостей к димерным карбоновым кислотам и затем к спиртам (для ацетона $V_0 = 0,70$, для диметилсульфоксида – 1,87, уксусной кислоты – 7,1, метанола и этанола соответственно – 19,0 и 23,2 кДж/моль). При описании температурной зависимости в [41] обращается внимание на ситуацию перемены ориентационного порядка в полярных и ассоциированных жидкостях с ростом температуры. В области низких температур, в которой (как это имеет место, в частности, для кетонов) $g_k(T) < 1$ и преобладают кластеры с антипараллельной ориентацией диполей, а более высоким температурам отвечают значения $g_k(T) > 1$. Возможность структурного фазового перехода второго рода типа ориентационный порядок–ориентационный беспорядок, происходящего при определенной температуре $T_{\text{стр}}$, обсуждается в работе [42] при описании ориентационной релаксации в полярных неассоциированных жидкостях с помощью эффективного потенциала. Релаксационная сторона этого явления

согласно [42] состоит в том, что при $T = T_{\text{стр}}$ средний полупериод $\tau_{\text{либ}}$ либрационного движения равен среднему времени τ жизни диполя, при $T < T_{\text{стр}}$ и, соответственно, $\tau > \tau_{\text{либ}}$ либрационное состояние является долгоживущим и в жидкостях в значительной мере проявляются свойства кристаллического состояния, в то время как при $T > T_{\text{стр}}$ и $\tau < \tau_{\text{либ}}$ жидкость в большей степени начинает напоминать плотный газ.

По данным [43], времена $\tau_{\text{кол}}$ внутримолекулярной колебательной и $\tau_{\text{ор}}$ межмолекулярной ориентационной релаксации в жидких хлорбензоле и бромбензоле, вычисленные из контуров ИК полос, составляют соответственно 1,6–3,0 и 1–11,8 пс (для хлорбензола) и 1,9–2,6 и 2–20,0 пс (для бромбензола), что близко к найденным нами значениям τ_E , в особенности для хлорбензола (см. таблицу). В [44] подчеркивается принципиальное различие процессов внутримолекулярной колебательной и межмолекулярной ориентационной релаксации мономеров и кластеров в жидкостях, при котором эти процессы можно считать независимыми. Для межмолекулярных процессов колебательной и ориентационной релаксации, напротив, следует, по-видимому, говорить о наличии существенных корреляций, обусловленных корреляцией двух типов соответствующих многочастичных движений – межмолекулярного трансляционного колебательного движения и межмолекулярных либраций, что составляет предмет современных исследований (см., в частности, [45]).

Таким образом, предложенная в настоящей работе модель позволяет, с одной стороны, по низкочастотным ИК спектрам жидкостей, исходя из частот трансляционных “решеточных” колебательных переходов, оценить времена трансляционной колебательной “решеточной” релаксации в жидкостях, а с другой стороны, указывает на возможность в дальнейшем получить из контуров низкочастотных колебательных ИК полос жидкостей новую информацию об энергетике либрационных межмолекулярных колебаний.

Автор выражает признательность доктору физ.-мат. наук В.С. Либову и доктору физ.-мат. наук, проф. Н.Г. Бахшиеву за интерес к работе и обсуждение материалов статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (РНП. 2.1.1.1277).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий: Процессы сольватации и комплексообразования. СПб.: СПб ГУ, 2005. 500 с.

2. Либов В.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных колебаний в неупорядоченных конденсированных средах // Оптический журнал. 1996. № 8. С. 3–25.
3. Landau L., Rumer J. Phys. Z. Sowjetunion. 1937. Bd. 11. P. 18–25.
4. Кулеев И.Г., Кулеев И.И., Танкеев А.П., Арапова И.Ю. Релаксация тепловых и высокочастотных поперечных фононов в полупроводниковых кубических кристаллах // Тез. докл. V Молодежн. семинара по проблемам физики конденсированного состояния вещества. Екатеринбург: Уральское отделение РАН, Ин-т физики металлов, 2004. С. 3.
5. Голубь П.Д. Фононные процессы в полимерах // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2004. № 1. С. 120–127.
6. Голубь П.Д. Исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в полимерах ультразвуковым методом при гелиевых температурах // Автореф. докт. дис. М., 1973. 157 с.
7. Крылов О.В., Шуб Б.Р. Неравновесные процессы в катализе. М.: Химия, 1990. 288 с.
8. Карлов Н.В., Кириченко Н.А. Колебания, волны, структуры. М.: Физматлит, 2003. 496 с.
9. Кузнецов С.П. Динамический хаос. Современная теория колебаний и волн. М.: Физматлит, 2006. 356 с.
10. Демидов В.Н. Выражение для частот спектральных полос квазирешеточных трансляционных колебаний жидкостей в рамках новой термодинамической модели // Оптический журнал. 2003. Т. 70. № 9. С. 3–8.
11. Демидов В.Н. Кластерная термодинамическая модель межмолекулярных взаимодействий в жидкостях // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 2. С. 218–221.
12. Демидов В.Н. Определение вкладов межмолекулярных взаимодействий различных типов в трансляционные колебательные частоты жидкостей на основе кластерно-континуальной модели // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 4. С. 3–8.
13. Демидов В.Н., Пузенко В.Г., Савинова А.И. Представление кластерных структурно-энергетических параметров межчастичных взаимодействий в жидкостях как статистически ассоциативно усредненных величин трансферабельных вкладов структурных фрагментов // Вестник СПб ГУ. Сер. 4. 2005. В. 4. С. 55–65.
14. Гребенщиков Б.Н. Аналог формулы Клаузиуса–Клапейрона // Тр. Узбек. госуд. универ. им. Икрамова. 1937. Т. 9. С. 117–132.
15. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Москва–Ижевск: НИЦ “Регулярная и хаотическая динамика”, 2004. 427 с.
16. Анищенко В.С., Астахов В.В., Вадивасова Т.Е., Нейман А.Б., Стрелкова Г.И., Шиманский-Гайер Л. Нелинейные эффекты в хаотических и стохастических системах. Москва–Ижевск: Ин-т компьютерных исследований, 2003. 544 с.

17. *Смирнова Н.А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 457 с.
18. *Бете Г.* Квантовая механика. М.: Мир, 1965. 336 с.
19. *Флорри Р.* Квантовая химия. Введение. М.: Мир, 1985.
20. *Холесто А.С.* Вероятностные и статистические аспекты квантовой теории. Москва–Ижевск: Ин-т компьютер. исследов. Сер. “Компьютинг в математике, физике, биологии”, 2003. 410 с.
21. *Либов В.С., Перова Т.С.* Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах // Тр. ГОИ. 1992. Т. 81. В. 215. С. 1–193.
22. *Либов В.С.* Спектроскопия резонансных межмолекулярных взаимодействий в жидкостях и растворах // Сольватохромия: Проблемы и методы. Л.: ЛГУ, 1989. С. 55–121.
23. *Вукс М.Ф., Атаходжаев А.К., Тухватуллин Ф.Х.* Крыло линии релеевского рассеяния света в жидкости и релаксационные явления // Современные проблемы физич. химии. Т. V. Вопросы молекулярной оптики. М.: МГУ, 1970. С. 210–222.
24. *Ахадов Я.Ю.* Диэлектрические свойства чистых жидкостей. М., 1972. 411 с.
25. *Вукс М.Ф.* Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: ЛГУ, 1977. 320 с.
26. Водородная связь. Сб. ст. АН СССР / Под ред. Н.Д. Соколова, В.М. Чулановского. М.: Наука, 1964.
27. *Демидов В.Н., Пузенко В.Г., Либов В.С.* Проявление в низкочастотных ИК спектрах молекулярных жидкостей кластерной трансляционной колебательной динамики // Оптический журнал. 2005. Т. 72. № 7. С. 3–11.
28. *Бор Н.* Дискуссии с Эйнштейном по проблемам теории познания в атомной физике // Избранные научные труды. Т. 2. М.: Наука, 1971. С. 349–433.
29. *Бахшиев Н.Г.* О статистической природе формирования низкочастотных колебательных спектров ассоциированных жидкостей // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 1. С. 55–57.
30. *Демидов В.Н., Пузенко В.Г., Савинова А.И.* Структурно-термодинамический анализ зависимости между полушириной и положением максимума полос поглощения в низкочастотных ИК спектрах жидких систем // Оптический журнал. 2007. № 4. С. 9–15.
31. *Тиноко И., Зауэр К., Вэнг Дж., Паглиси Дж.* Физическая химия. Принципы и применение в биологических науках. М.: Техносфера. Мир химии, 2005. 744 с.
32. *Бунге Марио.* Философия физики. М.: Едиториал УРСС, 2003. 320 с.
33. *Пригожин И.* От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках. М.: Едиториал УРСС, 2002. 288 с.
34. *Эткинс П.* Кванты. Справочник концепций. М.: Мир, 1977. 496 с.
35. *Salem A., Wigner E.P.* Aspects of quantum theory. Cambridge University Press, 1972.
36. *Займан Дж.* Принципы теории твердого тела. М.: Мир, 1974. 472 с.
37. *Хорстхемке В., Лефевр Р.* Индуцированные шумом переходы. Теория и применение в физике, химии и биологии. М.: Мир, 1987. 400 с.
38. *Чижики В.И.* Ядерная магнитная релаксация. Л.: Изд-во ЛГУ, 1991. 256 с.
39. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Кн. 1, 2. М.: Изд-во иностр. лит. 1962, 1148 с.
40. *Sandhu H.S.* NMR spin-lattice relaxation time in liquid bromophorm // J. Magn. Res. 1979. V. 34. № 1. P. 147–150.
41. *Литинский Г.Б.* Диэлектрические свойства полярных жидкостей. Модель заторможенного вращения молекул // Химич. физика. 1999. Т. 18. № 2. С. 55–59.
42. *Гайдук В.И., Новскова Т.А., Цейтлин Б.М.* Описание ориентационной релаксации с помощью эффективного потенциала. О возможности структурного перехода в полярных жидкостях // Химич. физика. 1998. Т. 17. № 5. С. 50–66.
43. *Адаменко И.И., Атамась Н.А., Булавин Л.А., Погорелов В.Е.* Колебательная и ориентационная релаксация молекул хлорбензола и бромбензола // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 1. С. 97–98.
44. *Краузе А.С.* Динамика молекул апротонных растворителей в ионных растворах // Автореф. докт. дис. Уфа: Уфимск. госуд. авиацион. технич. универ., 2004. 34 с.
45. *Ивлев Д.В.* Роль многочастичных корреляций в изменении термодинамических и кинетических параметров смесей гептан–метанол и трет-бутанол–вода // Автореф. канд. дис. Иваново: Ин-т химии растворов РАН, 2002. 130 с.