

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ АСИМПТОТИКА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ВЫВОДЫ МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МОД

*М. В. Кондрин**

*Институт физики высоких давлений Российской академии наук
142190, Троицк, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 2014 г.

Показано, что асимптотическое поведение корреляционной функции, предсказываемое теорией взаимодействующих мод Гётце, согласуется с экспериментально наблюдаемыми релаксационными процессами и в большинстве случаев может быть описано феноменологическим соотношением Коула – Дэвидсона. Показано, что высокочастотное поведение релаксационной функции в значительной степени определяется процессами, обусловленными граничной частотой распространения упругих взаимодействий в жидкостях. Предложена модель, позволяющая в рамках единого подхода описать релаксационные процессы как в нормальных, так и в переохлажденных жидкостях.

DOI: 10.7868/S0044451014100150

$$\frac{d\mathcal{R}(t)}{dt} = - \int_0^{\infty} \gamma(t') \mathcal{R}(t-t') dt' + \mathcal{F}(t), \quad (1)$$

Теория взаимодействующих мод Гётце (Götze's mode coupling theory) является одной из наиболее успешных теоретических моделей, позволяющих описать отдельные аспекты динамики жидкостей. Хотя первоначально теория задумывалась для описания процесса стеклования (т. е. процессов в достаточно переохлажденных жидкостях), в настоящее время ее принято рассматривать в качестве модели, описывающей динамику жидкости достаточно далеко (выше по температуре или ниже по давлению) от кривой стеклования. В значительной степени такой пересмотр позиций связан с сопоставлением предсказаний теории и экспериментальных данных, таких как числа и формы релаксационных процессов, наблюдаемых в жидкостях.

Теория взаимодействующих мод базируется на обобщенном интегрально-дифференциальном уравнении Ланжевена, принятом для описания релаксационных процессов в неупорядоченных средах (см., например, [1]),

с функцией памяти специального вида $\gamma(t') \sim \Omega \delta(t) + \gamma(t)$ и значениями $1/\Omega \approx 1$ пс. Такое разложение позволяет учесть вклад как от быстрых релаксационных процессов (с характеристической частотой Ω , по порядку величины совпадающей с частотой молекулярных столкновений), так и от более медленных кооперативных процессов, определяющих основную структурную релаксацию в жидкостях. Здесь я следую достаточно популярному изложению из книги [2, гл. 2.3.2], более глубокий анализ можно найти в обзоре [3]. Уравнение (1) включает в себя три неизвестных функции. Два дополнительных соотношения, замыкающих эту систему уравнений и устанавливающих нелинейную связь функцией памяти со случайной силой \mathcal{F} и корреляционной функцией отклика $\mathcal{R}(t)$, следуют из флуктуационно-диссипационной теоремы:

$$\begin{aligned} \gamma[\omega] &\sim c_1 \mathcal{R}[\omega] + c_2 \mathcal{R}^2[\omega], \\ \gamma[\omega] &\sim \mathcal{F}^2[\omega]. \end{aligned}$$

Здесь и далее обозначения вида $\mathcal{F}[\omega]$ и $\mathcal{F}(t)$ будут означать, что это одна и та же функция, заданная соответственно в частотной и временной областях.

*E-mail: mkondrin@hppi.troitsk.ru

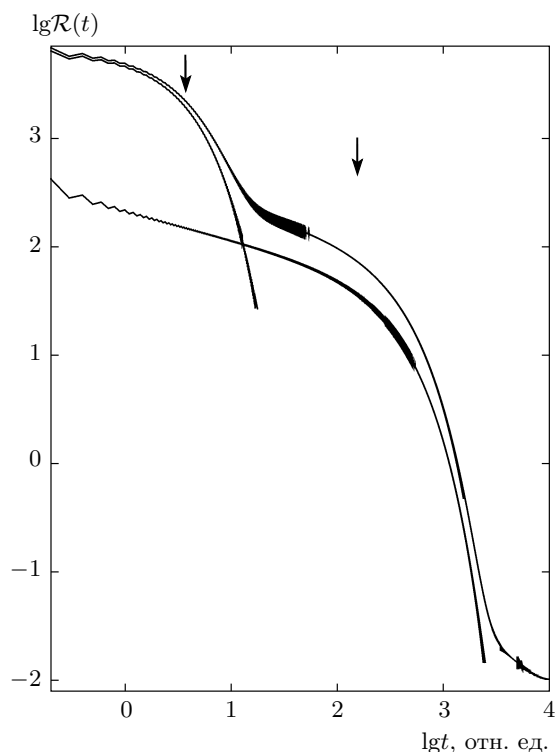


Рис. 1. Зависимость от времени типичного релаксационного процесса в жидкостях (сплошная кривая), обусловленного взаимодействием (сверткой по времени) быстрого дебаевского процесса, и медленной релаксации, описываемой функцией вида (5) (штриховые линии). Стрелками условно отмечены границы области применимости асимптотики Гётце (2)

Несмотря на вычислительные трудности, возникающие при решении подобной системы нелинейных интегральных уравнений, Гётце предложил приближенное асимптотическое решение в виде

$$\mathcal{R}(t) \approx At^a + Bt^{-b}, \quad 0 < a < 1, \quad 0 < b < 1. \quad (2)$$

Предсказываемый этой формулой S-образный участок на релаксационной функции жидкостей наблюдается как на практике, так и в компьютерных экспериментах (см. рис. 1). Формулу (2) принято интерпретировать как утверждение о существовании двух релаксационных процессов: первое слагаемое в ней описывает низкочастотное крыло быстрого осцилляционного процесса с частотой Ω (расшатывания решетки или cage-rattling), а второе — прыжкового (побега из решетки или cage-escaping). Вместе с тем подобное разделение динамических характеристик релаксационных процессов приводит к выводу о существовании так называемой динамической гете-

рогенности (dynamic heterogeneity) в молекулярной динамике жидкостей. Иными словами, это означает, что молекулы, составляющие «остов» клетки, и ее «заключенные» имеют разные релаксационные характеристики. Это влечет достаточно серьезные последствия, не вполне согласующиеся со стандартной статистикой Гиббса (см. подробнее [2]), и в последнее время привлекает пристальное внимание исследователей.

Экспериментальное исследование жидкостей в широком диапазоне частот, которое позволило бы в рамках одной методики исследовать эти релаксационные процессы, сопряжено со значительными экспериментальными трудностями. По всей видимости, наиболее продуктивным и точным способом экспериментального исследования молекулярной динамики в переохлажденных жидкостях являются измерения диэлектрической проницаемости. Заметный диэлектрический отклик можно наблюдать в жидкостях, молекулы которых обладают постоянным дипольным моментом. При этом вклад в динамическую проницаемость, обусловленный переориентацией полярных молекул, на несколько порядков превышает вклад, обусловленный наведенной поляризацией молекул (соответственно $\epsilon \approx 100$ и $\epsilon \approx 1$). Можно сказать, что изучение диэлектрического частотного отклика в полярных жидкостях несет в основном информацию о динамике движения молекул. В общем случае частотную зависимость диэлектрического отклика можно представить в виде

$$\epsilon[\omega] = \frac{i\sigma_0}{\omega} + \Delta\epsilon\mathcal{R}[\omega] + \epsilon_\infty. \quad (3)$$

Дополнительные компоненты, помимо релаксационного отклика ($\mathcal{R}[\omega]$), вызваны вкладами от статической проводимости σ_0 и высокочастотной поляризацией ϵ_∞ , которую с небольшими оговорками (обсуждаемыми ниже) можно считать обусловленной высокочастотными процессами, связанными с наведенной поляризацией молекул.

Следует отметить, что требование постоянного дипольного момента молекул существенно сужает область применимости метода диэлектрического отклика в основном органическими и небольшим числом неорганических молекул (хотя в это число входят такие важные с точки зрения приложений соединения, как вода и сероводород). Но даже в этом случае исследование в широком частотном диапазоне требует сопряжения нескольких экспериментальных методик [4]. Среди полярных молекулярных жидкостей при нормальном давлении в диапазоне от инфракрасного до дальнего инфракрасного диапазона наи-

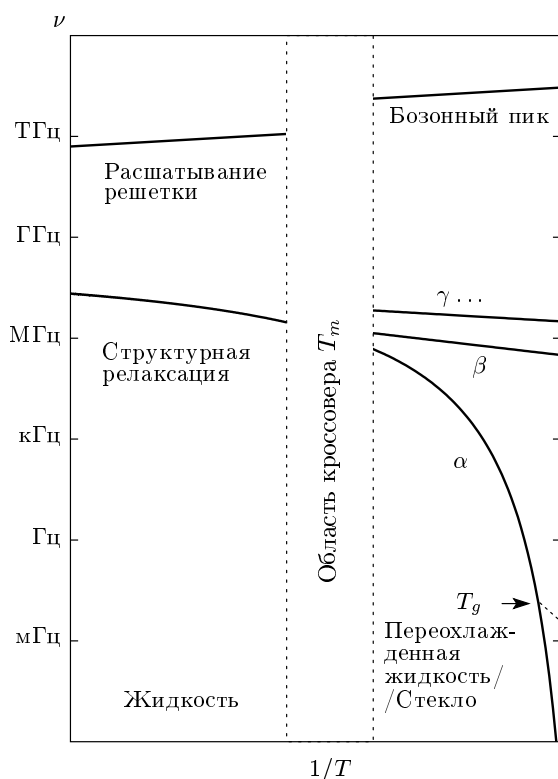


Рис. 2. Схематическое представление температурной зависимости характерной частоты релаксационных процессов в нормальных и переохлажденных жидкостях. Для основного релаксационного процесса (α) поведение характерной частоты при понижении температуры ниже температуры стеклования T_g ограничено снизу по частоте асимптотическим поведением релаксационных процессов в жидкостях (сплошная кривая выше $1/T_g$), а сверху (пунктир в том же диапазоне температур) — кинетическими процессами и скоростью охлаждения

более подробно изучены пропилен карбонат [5–7] и глицерин [8, 9]. Оба этих соединения можно считать типическими (и наиболее простыми) стеклообразующими молекулярными жидкостями.

Динамика релаксационных процессов в жидкостях схематически представлена на рис. 2, где показана зависимость характеристических частот релаксационных процессов от температуры. В обычных жидкостях наблюдаются два процесса, высокочастотный процесс ϵ , который, как принято считать, обусловлен процессом расшатывания, и низкочастотный релаксационный процесс (соответственно обусловленным процессами побега из решетки). При этом, как правило, соотношение амплитуд ($\Delta\epsilon$ в формуле (3)) низкочастотного и высо-

кочастотного процессов весьма существенно и может достигать нескольких десятков. При понижении температуры наблюдается динамический переход/кроссовер в температурном поведении низкочастотного процесса, так что эта зависимость из аррениусовской превращается в суперактивационную, обычно описываемую зависимостью Фогеля–Фулчера–Таммана. Во многих молекулярных стеклообразующих жидкостях этот переход сопровождается отщеплением от этого низкочастотного процесса вторичных процессов или процессов Йохари–Голдштейна (Johari–Goldstein), обычно обозначаемых как β, γ, \dots (см., например, [10]), характеристическая частота которых выше, но достаточно близка по частоте к основному α -процессу. Вторичные процессы, как правило, обладают аррениусовским поведением частоты релаксации. В то же время, высокочастотный процесс присутствует и при температурах ниже температуры кроссовера, где его, однако, принято называть бозонным пиком. При этом характеристическая частота бозонного пика незначительно растет с понижением температуры (т. е. она меняется в противоположном направлении по сравнению с частотами α – β -релаксаций). Ситуация становится еще более запутанной, если учесть, что у некоторых молекулярных жидкостей (в том числе пропилен карбоната, глицерина и некоторых других) расщепления на α – β -релаксации при прохождении температуры кроссовера не происходит. Ранее такое различие в поведении стеклующихся жидкостей было принято описывать в виде разделения стеклующихся жидкостей на два класса, А и Б, обладающих четко выраженной вторичной релаксацией или избыточной спектральной плотностью в высокочастотной области. Однако приложение высоких давлений позволило установить, что в некоторых соединениях эта избыточная спектральная плотность довольно быстро эволюционирует в отдельный релаксационный пик. По всей видимости, соединением с максимальным давлением, при котором наблюдается такой переход, является глицерин ($P \approx 2$ ГПа [11, 12]). В то же время исследования пропилен карбоната при давлениях до $P \approx 4.1$ ГПа [13] такого изменения не выявили.

Таким образом, при исследованиях релаксаций в переохлажденных жидкостях возникают определенные проблемы с «индексацией» наблюдаемых экспериментально релаксационных процессов. Однако эти проблемы можно в значительной мере обойти, если более детально рассмотреть форму низкочастотных релаксационных процессов, наблюдаемых в переохлажденных жидкостях, что и будет проде-

лано в этой статье. В этом вопросе, как будет показано в дальнейшем, важное значение приобретают исследования жидкостей с простым релаксационным спектром (такими, как пропилен карбонат, глицерин) и сопоставление их релаксационных свойств, полученных при различных плотностях в области высоких давлений.

Как правило, в частотной области релаксационная функция имеет несимметричный вид, который в наиболее простых случаях принято описывать либо как фурье-образ функции Кольрауша (Kholrausch–Williams–Watts, KWW, происхождение которой восходит к работам середины XIX века),

$$\mathcal{R}_{KWW}(t) = \exp\left(- (t/\tau_0)^\beta\right) \quad (4)$$

либо с помощью функции Коула–Дэвидсона [14],

$$\mathcal{R}_{CD}[\omega] = \frac{1}{(1 - i\omega/\omega_0)^\beta}. \quad (5)$$

В обоих случаях $0 < \beta < 1$. При $\beta = 1$ обе модели сводятся к дебаевской релаксации.

В то же время известно, что проводимость ($\sigma = \text{Im}(\varepsilon)\omega$) на переменном токе материалов с тем или иным типом беспорядка (жидкостей, стекол, полимеров [15, 16], прыжковой проводимости аморфных полупроводников [17] и керамик [18]) в области достаточно высоких частот имеет вид

$$\sigma[\omega] \propto \omega^s, \quad 0 < s < 1. \quad (6)$$

. Благодаря своему широкому распространению, такой тип проводимости получил название универсального диэлектрического отклика (universal dielectric response, UDR [15, 16]). Свойство релаксационного процесса обладать высокочастотной асимптотикой вида (6) можно назвать UDR-совместимостью. Очевидно, что релаксационные процессы типа Коула–Дэвидсона UDR-совместимы. В то же время, легко показать, что функция Кольрауша не обладает таким свойством. Действительно:

$$\mathcal{R}''_{KWW}[\omega]\omega \Big|_{\omega \rightarrow \infty} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{R}'_{KWW}[\omega] d\omega = \mathcal{R}_{KWW}(0).$$

Первое равенство — это соотношение Крамера–Кронига при $\omega \rightarrow \infty$, а второе — «правило сумм» (sum rule) [19, 20]. Отсюда (поскольку $\mathcal{R}_{KWW}(0)$ — конечная величина) следует, что высокочастотная асимптотика функции Кольрауша такая же, как и у дебаевской релаксации. Из разложения функции $\mathcal{R}_{KWW}[\omega]$ в ряд, приведенного в

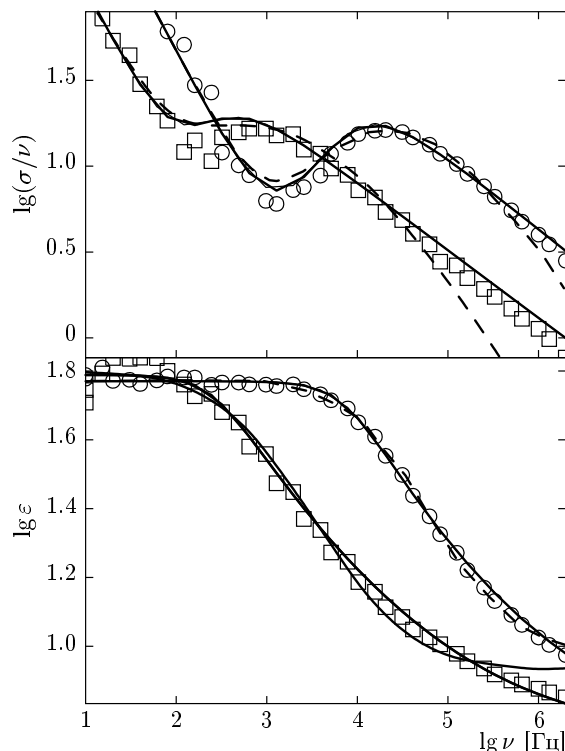


Рис. 3. Диэлектрический отклик глицерина при давлении 1.6 ГПа (данные [11], \circ — $T = 271.7$ К, \square — $T = 258.7$ К). Линии на графике демонстрируют результат подгонки по формуле (3) с релаксационной функцией \mathcal{R}_{CD} (сплошные линии) и \mathcal{R}_{KWW} (штриховые линии)

недавней работе [21] (на которой, кстати, базируется открытая компьютерная библиотека для расчетов функции Кольрауша в частотной области), также очевидна UDR-несовместимость этой функции.

Можно продемонстрировать, что при подгонке экспериментальных данных релаксации в пропилен карбонате и глицерине (рис. 3, 4) с помощью функций (4) и (5) функция Коула–Дэвидсона дает лучший результат. Обе эти функции хорошо аппроксимируют экспериментальные данные в области частот близкой к максимуму поглощения, но вдали от этой области для функции $\mathcal{R}_{KWW}[\omega]$ наблюдаются значительные (в логарифмическом масштабе) расхождения. Как видно на рис. 3, 4, высокочастотная асимптотика функции Кольрауша убывает существенно быстрее, чем экспериментальные значения. То, что функция Коула–Дэвидсона дает более адекватное описание экспериментальных данных, полученных в широком диапазоне температур при нормальном давлении, отмечено также в работах [5, 22].

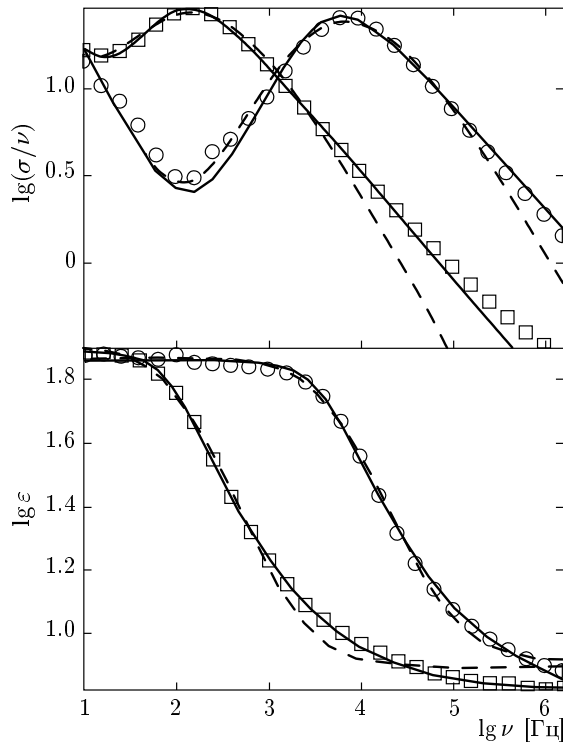


Рис. 4. Диэлектрический отклик пропилен карбоната при давлении 2.7 ГПа (данные [13], \circ — $T = 408.4$ К, \square — $T = 391.7$ К). Линии на графике демонстрируют результат подгонки по формуле (3) с релаксационной функцией \mathcal{R}_{CD} (сплошные линии) и \mathcal{R}_{KWW} (штриховые линии)

Во временной области функция Коула–Дэвидсона имеет вид [5, 22]

$$\mathcal{R}_{CD}(t) \sim t^{\beta-1} \exp(-t\omega_0) \approx t^{\beta-1} - t^\beta \omega_0 + \dots \quad (7)$$

Из разложения в ряд очевидно, что функция Коула–Дэвидсона имеет высокочастотное крыло, аналогичное соотношению (2) с показателями $b = 1 - \beta$. По всей видимости, нет оснований полагать, что в реальных жидкостях низкочастотная асимптотика мнимой части релаксационной функции обязана быть линейной функцией частоты, как это следует из формулы Коула–Дэвидсона (5). Именно с этой целью на практике при анализе экспериментальных данных применяют и ее обобщение — также UDR-совместимую функцию Гавриляка–Негами [25]:

$$\mathcal{R}_{HN}[\omega] = \frac{1}{(1 - (i\omega/\omega_0)^\alpha)^\beta}. \quad (8)$$

Здесь дополнительный показатель $\alpha \leq 1$ как раз позволяет учесть «лишнюю» спектральную плотность в области низких частот.

С другой стороны, разложением в ряд, аналогичным (2), обладает «композиционная» (средняя между функциями Коула–Дэвидсона и Кольрауша) функция

$$\mathcal{R}_{MAW} = t^{-\beta} \exp(- (t\omega_0)^\alpha), \quad (9)$$

$$0 < \beta < 1, \quad 0 < \alpha < 1.$$

Согласно работе [26], впервые она была предложена для описания упругих модулей гелей в работе [27], так что ее следовало бы называть функцией Мартина–Адольфа–Вилькоксона (Martin–Adolf–Wilcoxon). Интересно отметить, что подобным же видом (но со скоррелированными показателями α и β) обладает производная функции Кольрауша. По всей видимости, эта функция неоднократно переоткрывалась, например, в сравнительно свежей работе [28] функция, аналогичная (9), применялась для аппроксимации диэлектрического отклика в некоторых стеклюющихся жидкостях.

К сожалению, практическая проверка и выбор среди функций (5), (8) и (9) наиболее подходящей для описания экспериментальных данных сопряжены с серьезными техническими трудностями. Существенные различия между этими функциями наблюдаются только в низкочастотной области спектра, а именно этот частотный диапазон сильно «маскируется» статической проводимостью. Так что, как правило, функция вида Коула–Дэвидсона дает вполне приемлемую аппроксимацию экспериментальных данных, просто за счет отсутствия «лишнего» подгоночного параметра — показателя α .

Хотя все UDR-совместимые релаксационные функции в той или иной степени удовлетворительно описывают область как низких, так и довольно высоких частот, в области сверхвысоких частот (или $t \rightarrow 0$) они предсказывают нефизичную корневую расходимость релаксационной функции $\mathcal{R}(t) \rightarrow t^{-b}$, отмеченную еще в первой работе, посвященной UDR [15].

Однако легко заметить, что процессы, препятствующие такой расходимости, имеют вполне прозрачный физический смысл и обусловлены граничной частотой распространения коллективных квазифононных возбуждений в средах, фактически, с дебаевской частотой $\omega_D = c_z/l$, где l — среднее межчастичное (межмолекулярное) расстояние, а c_z — скорость звука (где индекс z подразумевает тип звуковых волн — продольных или поперечных).

Применимость концепции дебаевской частоты к описанию термодинамических свойств жидкостей рассматривалась неоднократно (например, [29, 30]),

и было показано, что такой подход позволяет получать достаточно точные количественные оценки [30]. При этом на частотах ω_D должно наблюдаться как сильное поглощение звуковых волн, так и значительное изменение их скорости распространения (вплоть до нуля на частотах $\omega \gg \omega_D$). С другой стороны, такое дисперсионное поведение можно интерпретировать как существование еще одного релаксационного процесса с частотой порядка ω_D . Прямым экспериментальным методом, позволяющим обнаружить высокочастотный процесс, является неупругое рентгеновское рассеяние [31–33], где он известен под названием быстрого релаксационного процесса, в отличие от медленной структурной релаксации, также наблюдаемой в этих экспериментах. При этом такой процесс должен обладать некоторыми особенностями, которые отличают его от других «вторичных» релаксационных процессов, в частности, он не может быть аддитивным. Иными словами, общая спектральная функция не может быть представлена в виде суммы основной структурной релаксации и этого высокочастотного процесса. В противном случае нельзя было бы объяснить переключение в области высоких частот со сравнительно медленной UDR-асимптотики на довольно быструю, обусловленную этим высокочастотным процессом. Вместе с тем, подобное взаимодействие высокочастотного и низкочастотного процессов, оставаясь в рамках теории линейного отклика, можно смоделировать как свертку по времени между двумя релаксационными функциями. Соответственно в частотной области функция отклика будет иметь вид (здесь вместо low можно подставить CD, HN, MAW)

$$\mathcal{R}[\omega] \sim (\mathcal{R}_{low}[\omega] + 1)(\mathcal{R}_h[\omega] + 1). \quad (10)$$

Если высокочастотный вклад $\mathcal{R}_h[\omega]$ является функцией дебаевского типа (или, по крайней мере, функцией «менее растянутой» по сравнению с низкочастотным процессом) с характеристической частотой ω_D , то это должно обеспечивать необходимое асимптотическое поведение общей релаксационной функции. Одновременно это означает, что этот высокочастотный процесс выступает в роли своего рода фильтра, который усредняет осцилляции движения молекул с характерным временем менее $\tau = 1/\omega_D$. Собственно говоря, такое поведение вполне согласуется с «интуитивной» физической картиной, которую можно было бы ожидать в таком случае.

Если предположить для простоты, что высокочастотный процесс является именно дебаевским релаксационным процессом, то можно обнаружить определенную корреляцию между показателями a и b из

формулы (2), наблюдаемую в экспериментах [6, 9]. Асимптотическому поведению (2) соответствует минимум поглощения в гигагерцевой области, хорошо видимый в экспериментах по бриллюэновскому рассеянию света. При этом из разложения в ряд функций, отвечающим двум релаксационным процессам в формуле (10), легко установить, что показатель, описывающий высокочастотный участок возле этого минимума, имеет значение $b \approx 1 - \beta$, где β — показатель низкочастотного UDR-совместимого релаксационного процесса. Для глицерина $\beta \approx 0.6$ из диэлектрических измерений, а $b = 0.54$ или $b = 0.32$ (в зависимости от алгоритма, используемого при подгонке, [9]), для пропилен карбоната показатель β несколько больше, около 0.7, и ему соответствуют меньшие значения $b = 0.29$ [6], что достаточно хорошо согласуется с предложенной моделью.

Оценка частоты $\omega_D \approx 1$ ТГц (из характерных величин межчастичного расстояния $l \approx 10 \text{ \AA}$ и скорости звуковых волн $c_z \approx 1000$ м/с) по порядку величины совпадает со значениями, наблюдаемые для бозонного пика (см., например, [5, 8]). При этом экспериментально наблюдаемый рост частоты бозонного пика при понижении температуры/росте давления [34] в основном обусловлено изменением межчастичного расстояния, что обеспечивает температурные/барические зависимости, сходные с экспериментально наблюдаемыми. Интересно также отметить, что характеристическая частота ω_D по порядку величины примерно равна частоте Ω молекулярных вибраций, априорно задаваемой в модели взаимодействующих мод, что (возможно) подразумевает тождественность физических механизмов этих процессов.

Экспериментально наблюдаемый эффект, косвенно обусловленный высокочастотным процессом, — это разность между величиной ε_∞ , получаемой из измерений диэлектрической проницаемости (фактически, в радиочастотном диапазоне, т. е. более чем на 6 порядков ниже ω_D), и из значений показателя преломления, измеренного за дисперсионной областью (например, в оптическом диапазоне, отличающемся от ω_D всего на три декады). Эта разница невелика, порядка нескольких единиц ε , но есть основания полагать, что при повышении давления она растёт. Для глицерина известно, что при нормальном давлении $\varepsilon_\infty \approx 4.2$ [14], это более чем на единицу больше, чем следует из показателя преломления ($\varepsilon = n^2 = 1.4789^2 \approx 2.25$). При этом, как следует из диэлектрических измерений, ε_∞ глицерина растёт с ростом давления и достигает значений равных примерно шести при давлениях

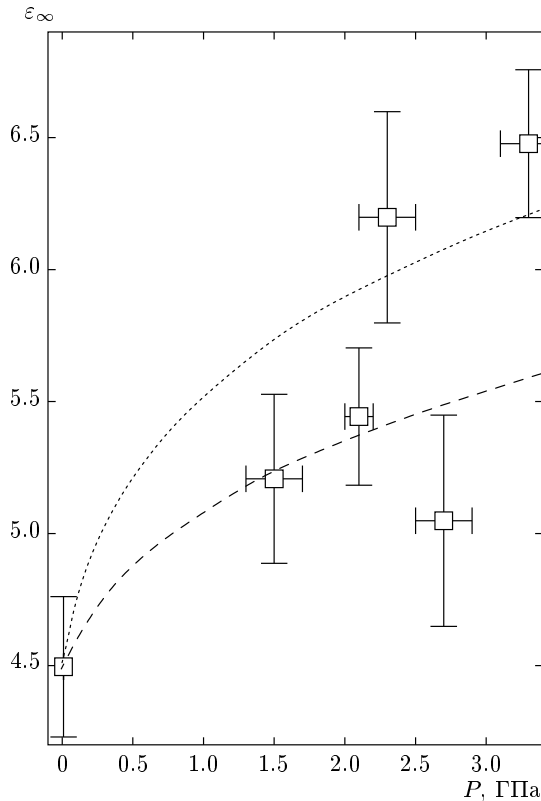


Рис. 5. Барическая зависимость параметра ϵ_∞ (\square) пропилен карбоната, полученная подгонкой экспериментальных данных с помощью функции \mathcal{R}_{CD} . Линии на графике — экстраполяции согласно закону Клаузиуса — Мозотти (11) экспериментально полученного уравнения состояния [38] при $T = 250$ К и $T = 350$ К (соответственно нижняя и верхняя кривые)

порядка 4.5 ГПа [12]. Хотя подобное поведение можно было бы связать с допущенными экспериментальными ошибками (что было предположено в работе [35]) или с появлением в спектре для глицерина вторичного процесса при давлениях выше 2 ГПа, однако такая же точно тенденция повышения значений ϵ_∞ с 4.5 до 6.5 [13] наблюдается и для пропилен карбоната (где отщепление вторичного релаксационного процесса не наблюдается) при росте давления до 3.3 ГПа (см. рис. 5). По всей видимости, подобное поведение должно свидетельствовать о росте амплитуды бозонного пика с ростом давления, однако это заключение требует дополнительного экспериментального подтверждения.

В то же время можно заметить определенные различия в поведении статической проницаемости (фактически параметра $\Delta\epsilon$) и высокочастотной

асимптотики ϵ_∞ . Если $\Delta\epsilon$ описывается законом Дебая — Онзагера — Кирквуда [36, 37] (применительно к глицерину при высоком давлении такое поведение было рассмотрено в работе [12]), то ϵ_∞ сравнительно слабо зависит от температуры (определяется только температурной зависимостью удельной плотности N) и может быть описано законом типа Клаузиуса — Мозотти:

$$\epsilon - 1 \approx Ng/3. \quad (11)$$

Иными словами можно сказать, что если низкочастотная реакция жидкостей имеет параэлектрический характер (обусловленный полярностью молекул жидкостей), то высокочастотный отклик можно назвать диэлектрическим, где наведенная поляризация среды при высоких частотах связана с переориентацией молекул. Таким образом, параметр g в формуле (11) обусловлен как величиной электрического момента молекул, так и реакцией этих молекул при приложении переменного внешнего поля.

Таким образом, из модели взаимодействующих мод Гётце следует, что основной низкочастотный релаксационный процесс в переохлажденных жидкостях должен иметь UDR-совместимую асимптотику вида (6) или (2), чему удовлетворяет функция типа Коула — Дэвидсона (5). Общая релаксационная функция при этом описывается сверткой двух релаксационных функций вида (10). При таком подходе следует предположить, что высокочастотный процесс (с характеристической частотой $\omega_D \approx \Omega \approx 1$ ТГц), наблюдаемый как в нормальных, так и в переохлажденных жидкостях, обусловлен дебаевской частотой распространения звуковых волн.

Автор признателен РФФИ за финансовую поддержку (гранты №№ 13-02-00542, 13-02-01207, 14-02-00373) и благодарит В. В. Бражкина и А. А. Пронина за плодотворную дискуссию и помощь в обработке и интерпретации экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. U. M. B. Marconi, A. Puglisi, L. Rondoni et al., Phys. Rep. **461**, 111 (2008).
2. E. Donth, *The Glass Transition: Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials*, Physics and Astronomy Online Library, Springer (2001).
3. W. Götze, Cond. Matter Phys. **1**, 873 (1998).

4. U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov et al., *Ferroelectrics* **249**, 89 (2001).
5. U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand et al., *Phys. Rev. E* **59**, 6924 (1999).
6. W. M. Du, G. Li, H. Z. Cummins et al., *Phys. Rev. E* **49**, 2192 (1994).
7. W. Götze, A. P. Singh, and T. Voigtmann, *Phys. Rev. E* **61**, 6934 (2000).
8. U. Schneider, P. Lunkenheimer, R. Brand et al., *J. Non-Cryst. Sol.* **235–237**, 173 (1998).
9. J. Wuttke, J. Hernandez, G. Li et al., *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3052 (1994).
10. K. L. Ngai, R. Casalini, S. Capaccioli et al., *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems*, Ch. 10, p. 497, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, USA (2006).
11. A. A. Pronin, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin et al., *Phys. Rev. E* **81**, 041503 (2010).
12. А. А. Пронин, М. В. Кондрин, А. Г. Ляпин и др., *Письма в ЖЭТФ* **92**, 528 (2010).
13. M. V. Kondrin, E. L. Gromnitskaya, A. A. Pronin et al., *J. Chem. Phys.* **137**, 084502 (2012).
14. D. W. Davidson R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19**, 1484 (1951).
15. A. K. Jonscher, *Nature* **267**, 673 (1977).
16. A. Jonscher, *Universal Relaxation Law: a Sequel to Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London (1996).
17. С. В. Демишев, А. А. Пронин, Н. Е. Случанко, Н. А. Самарин, А. Г. Ляпин, *Письма в ЖЭТФ* **65**, 322 (1997).
18. A. S. Nowick, A. V. Vaysleyb, and I. Kuskovsky, *Phys. Rev. B* **58**, 8398 (1998).
19. R. Kubo, *Rep. Progr. Phys.* **29**, 255 (1966).
20. R. Kubo and M. Ichimura, *J. Math. Phys.* **13**, 1454 (1972).
21. J. Wuttke, *Algorithms* **5**, 604 (2012).
22. J. Barthel, K. Bachhuber, R. Buchner et al., *Chem. Phys. Lett.* **165**, 369 (1990).
23. D. A. Turton and K. Wynne, *J. Chem. Phys.* **128**, 154516 (2008).
24. R. Nigmatullin and Y. Ryabov, *Phys. Sol. St.* **39**, 87 (1997).
25. S. Havriliak and S. Negami, *J. Polymer Sci. Part C: Polymer Symposia* **14**, 99 (1966).
26. Y. Feldman, A. Puzenko, and Y. Ryabov, *Fractals, Diffusion, and Relaxation in Disordered Complex Systems*, Ch. 1, p. 1, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, USA (2005).
27. J. E. Martin, D. Adolf, and J. P. Wilcoxon, *Phys. Rev. A* **39**, 1325 (1989).
28. R. Kahlau, D. Kruk, T. Blochowicz et al., *J. Phys.: Cond. Matter* **22**, 365101 (2010).
29. R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).
30. D. Bolmatov, K. Trachenko, and V. V. Brazhkin, *Sci. Rep.* **2** (2012).
31. A. Cunsolo, G. Pratesi, R. Verbeni et al., *J. Chem. Phys.* **114**, 2259 (2001).
32. V. M. Giordano and G. Monaco, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **107**, 21985 (2010).
33. L. Comez, G. Monaco, C. Masciovecchio et al., *Phys. Rev. Lett.* **106**, 155701 (2011).
34. L. Hong, V. N. Novikov, and A. P. Sokolov, *Phys. Rev. E* **83**, 061508 (2011).
35. G. Johari, *Thermochimica Acta* **547**, 47 (2012).
36. L. Onsager, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 1486 (1936).
37. J. G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.* **7**, 911 (1939).
38. A. Reiser, G. Kasper, and S. Hunklinger, *Phys. Rev. B* **72**, 094204 (2005).