

СТРУКТУРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ ПОЛУШИРИНОЙ И ПОЛОЖЕНИЕМ МАКСИМУМА ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ В НИЗКОЧАСТОТНЫХ ИК СПЕКТРАХ ЖИДКИХ СИСТЕМ

© 2007 г. В. Н. Демидов, канд. хим. наук; В. Г. Пузенко; А. И. Савинова

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

В рамках кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов внутренних структурных координат выполнен теоретический структурно-термодинамический анализ взаимосвязи между полушириной и положением максимума полос поглощения в низкочастотных ИК спектрах жидких систем. С привлечением к рассмотрению термодинамической теории флуктуаций показано, что эта взаимосвязь является строго функциональной и определяется соотношением эффективных кластерных теплоемкостей или обобщенных термодинамических восприимчивостей в основном и возбужденном состояниях. Для молекулярных жидкостей из нее следует прямая пропорциональность полуширины и положения максимума низкочастотных ИК полос поглощения с угловым коэффициентом, близким к 1.

Коды OCIS: 300.6270, 300.6250.

Поступила в редакцию 11.10.2006.

Введение

Характерные для жидкостей, растворов, расплавов, стекол, аморфных твердых тел, традиционно называемых *неупорядоченными* конденсированными средами, трансляционные квазирешеточные колебательные переходы, проявляющиеся в их низкочастотных ИК и рамановских спектрах в диапазоне 20–300 см⁻¹, обусловлены реализацией коллективных, межчастичных, межмолекулярных и межкластерных взаимодействий и имеют статистическую природу. Поэтому частотные параметры этих переходов естественным образом взаимосвязаны с совокупностью термодинамических характеристик конденсированных сред [1, 2]. Однако анализ этих взаимосвязей остается до настоящего времени еще далеко не полным, что обусловлено незавершенностью теории неупорядоченных конденсированных систем. Дальнейший прогресс в области фотофизики конденсированного состояния справедливо связывают с разработкой новых теоретических подходов, в частности, моделей химической термодинамики [3].

Иерархия уровней структурной организации конденсированных сред согласно [4] может быть представлена взаимосвязями: элементарный структурный уровень—двумерная структура—трехмерная структура—объемные свойства—стереодинамическая структура—стереоэлектронная структура—межчастичные взаимодействия с окружением. Тем не менее *равновесное* состояние частиц (молекул, кластеров), как диффузионно усредненную *D*-структуру, реализующуюся за время, много большее времени установления локальных равновесий, в “клетке” жидкой

среды можно рассматривать как квазисвободное (“уединенное”), введя в рассмотрение в феноменологической теории понятие эффективных частиц в квазигазовом состоянии, или квазичастиц [5]. Их поведение, с нашей точки зрения, имеет определенные аналогии со свойствами одиночных молекул [6], а также матрично изолированных частиц. Это относится, в частности, к проявлению такими квазичастицами и одиночными молекулами эргодичности.

С точки зрения построения и обоснования кластерно-континуального приближения, одна из проблем состоит в том, что требуется ответить на вопрос, начиная с какого расстояния от выделенной частицы, для которой в рамках той или иной континуальной модели рассматривается взаимодействие с окружающей средой, последняя может быть моделирована бесструктурным диэлектрическим континуумом. По-видимому, такая “частица”, в особенности в случае полярных и ассоциированных жидкостей, строго говоря, не может представлять собой отдельную молекулу или мономерную единицу, так как в таких жидкостях они структурированы в составе более крупных надмолекулярных агрегатов (кластеров или ассоциатов). Таким образом, за пределами отдельной рассматриваемой молекулы, безусловно, присутствует определенная структурная организация жидкости, пренебрежение которой, как это иногда имеет место в континуальной модели Онзагера, является приближением. Данное приближение можно существенно и принципиально улучшить, введя в рассмотрение в качестве структурной единицы жидкости вместо отдельной молекулы надмолекулярный структурированный кластер. В цен-

тре такого кластера “располагается” выделенная частица, окруженная одной или несколькими координационными сферами (сольватными оболочками), а на периферии за пределами кластера происходит формирование континуума. В такой модели кластер оказывается “погруженным” в сплошную бесструктурную среду. Анализ межмолекулярных взаимодействий (ММВ) в жидкой среде теперь будет заключаться, с одной стороны, в учете взаимодействия выделенного кластера с континуальным окружением и, с другой стороны, в рассмотрении внутрикластерных ММВ. Подчеркнем, что модель эффективного кластера в диэлектрическом континууме оперирует понятиями, родственными с представлениями, предложенными в рамках статистических теорий поляризации жидких диэлектриков, выделяющих вокруг сольватированной частицы две сферические области, обладающие разными электрооптическими параметрами [3, 7].

Термодинамика низкочастотных трансляционных колебательных переходов эффективных кластеров в жидких средах

Макроскопические объемные свойства жидких сред можно рассматривать как проявление кластерной стереодинамической и стереоэлектронной структуры в статистически ассоциативно или сольватационно усредненном состоянии. При этом оказывается, что дисперсионные взаимодействия на макроскопическом структурном уровне непосредственно связаны (по своей природе тождественны) с межчастичными дисперсионными силами на микроскопическом структурном уровне межкластерных взаимодействий. Это открывает пути к установлению новых закономерностей между параметрами низкочастотных межмолекулярных ИК спектров жидких систем и их макроскопическими термодинамическими свойствами [8–10].

В настоящей работе для кластерных квазирешетчатых трансляционных колебательных переходов в жидких средах предложено обобщенное феноменологическое описание на базе оригинального структурно-термодинамического кластерно-континуального приближения [8–10] и принципа структурно-термодинамического подобия, предложенного в развитие подходов иерархической структурной термодинамики [11].

Рассмотрим процесс теплового квантового возбуждения неупорядоченной конденсированной среды, происходящего при поглощении энергии в низкочастотной ИК области спектрального диапазона, в ходе которого в конденсированной среде осуществляется ослабление межчастичных связей, как

переход среднестатистических эффективных равновесных кластеров объемом $v_{\text{кл}}^*$ в структуре среды в возбужденное колебательное состояние. Такие кластеры участвуют в сложном комбинированном трансляционном поступательном и трансляционном колебательном движении.

Покажем, что на базе кластерно-континуального приближения [8–10] в рамках единого подхода оказывается возможным связать энергетику в общем случае неравновесного колебательного перехода эффективных кластеров жидкостей в термически возбужденное состояние с совокупностью равновесных, макроскопических, ансамблевых и неравновесных, локальных физико-химических характеристик конденсированной среды. Кластерно-континуальное приближение метода термодинамических функционалов обобщенных внутренних структурных координат является моделью без разделяющей поверхности (с условной пограничной поверхностью). Поэтому она позволяет преодолеть один из главных недостатков кластерного подхода [12], а именно искусственный обрыв связей граничных частиц кластера и появление искусственных “поверхностных” состояний.

Для идеализированных (абстрактных) условий постоянства температуры T и объема эффективно-го кластера $v_{\text{кл}}^* = v_0^*$ процесс теплового квантового колебательного возбуждения усредненного кластера, как это было показано в работе [8], можно трактовать как *квазифазовый изотермо-изохорический переход первого рода*. Такой переход является элементарной стадией более общего эндотермического процесса изотермо-изохорического испарения жидкости, сопровождающегося полным разрывом в конденсированной среде межчастичных связей, “отключением” межчастичных взаимодействий, для которого количество поглощенной энергии в расчете на 1 моль возбужденной среды составляет величину, равную молярной энтальпии испарения $\Delta_V H_{T, V^*}$ при постоянных T и молярном эффективном внутреннем кластерном объеме V^* . Величина $\Delta_V H_{T, V^*}$ имеет родственный смысл с энтальпией испарения $\Delta_V H_{T, V}$ жидкости при постоянных температуре и молярном объеме [13] и также может быть приближенно приравнена молярной энтальпии испарения $\Delta_V H_{T, p}$ при изотермо-изобарических условиях.

Уравнение основного состояния эффективных кластеров жидкой среды, участвующих в смешанном трансляционном поступательном и колебательном межчастичном движениях, в квазиклассическом приближении имеет вид [8, 9]

$$p_g^* v_g^* = kT, \quad (1)$$

где p_g^* – эффективное внутреннее давление в жидкости на структурном уровне среднестатистических кластеров, находящихся в своем основном состоя-

нии, v_g^* – эффективный внутренний объем кластеров в основном состоянии, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Введем в рассмотрение величину эффективной кластерной теплоемкости C и перепишем (1) в виде

$$p_g^* v_g^* = kT = C_g T, \quad (2)$$

где C_g – эффективная теплоемкость кластеров в основном колебательном состоянии при постоянном эффективном кластерном объеме, равная теплоемкости одномерного радиального гармонического осциллятора.

Запишем уравнение возбужденного состояния эффективных кластеров аналогичным образом

$$p_e^* v_e^* = C_e T_e. \quad (3)$$

Здесь C_e – эффективная теплоемкость кластеров в колебательно-возбужденном состоянии при постоянном эффективном кластерном объеме, T_e – локальная температура, отвечающая возбужденному состоянию эффективных кластеров.

Воспользовавшись первым началом термодинамики применительно к процессу теплового колебательного возбуждения эффективного кластера при постоянном объеме v^* , получим

$$\Delta u = q - p^* \Delta v^* = q = h v_{\max}.$$

Если рассмотреть эффективный кластер, внутри которого посещающая данное пространство частица совершает колебательное трансляционное движение, как радиальный одномерный осциллятор, то согласно [8, 10] при таком условии в квазиклассическом приближении имеет место соотношение

$$\Delta u = v^* \Delta p^*. \quad (4)$$

Понятие о “посещении” частицей определенных областей пространства, иначе – кластеров, является весьма важным в физико-химии конденсированных систем, в частности на нем основывается вычисление информационной фрактальной размерности этих систем.

Тогда для квантового перехода среднестатистического эффективного кластера из своего основного состояния в возбужденное трансляционное колебательное состояние в идеализированных условиях (при постоянном эффективном внутреннем объеме $v_g^* = v_e^* = v_0^*$ и квазипостоянной температуре $T = T_e$) из (2), (3) и (4) получаем

$$\begin{aligned} h v_{\max} &= \Delta p^* v_0^* = (p_e^* - p_g^*) v_0^* = \\ &= \int_{C_g}^{C_e} T dC \approx (C_e - C_g) T = \Delta C T. \end{aligned} \quad (5)$$

Как видим, вышеприведенное рассмотрение позволяет выразить зависимость между $h v_{\max} = q$ и ΔC

эффективного кластера в форме, известной в термодинамике фазовых переходов с участием макроскопических систем.

Термодинамическое рассмотрение закономерностей между теплотами фазовых превращений и теплоемкостями, выполненное в работе [14], показывает, что для перехода жидкости в насыщенный пар справедливы соотношения

$$\Delta H/T - dH/dT = C_{\text{ж}} - C_{\text{п}} \approx \Delta H/T,$$

$$\Delta H_0 = (C_{\text{ж}}^{\text{равн}} - C_{\text{п}}^{\text{равн}}) T,$$

в которых ΔH – молярная энтальпия испарения жидкости при температуре T , $C_{\text{ж}}$, $C_{\text{п}}$, $C_{\text{ж}}^{\text{равн}}$, $C_{\text{п}}^{\text{равн}}$ – молярные и молярные равновесные (на линии насыщения) теплоемкости соответственно жидкости и пара; ΔH_0 – молярная энтальпия испарения переохлажденной жидкости при температуре $T = 0$ К.

Величина ΔH_0 характеризует энтальпию фазового перехода жидкости, все частицы которой находятся в нулевом колебательном состоянии, в фазу своего пара при температуре $T \rightarrow 0$ и выполняет в последнем выражении для каждой жидкости роль константы.

С другой стороны, соотношение (5) показывает, что квазирешеточные трансляционные колебательные переходы в жидкостях аналогичны фазовым превращениям со скрытой теплотой q , для которых, в частности для фазового перехода жидкость–пар, выполняются соотношения, аналогичные приведенным в [14, 15],

$$\Delta S = \Delta C_p = q/T. \quad (6)$$

Это углубляет известную концепцию об универсальных свойствах систем в точках фазовых переходов [11].

Для того чтобы оценить независимым путем эффективную теплоемкость C_e кластеров в термически возбужденном состоянии, воспользуемся основным термодинамическим соотношением, определяющим эту величину как

$$q = C_e \Delta T. \quad (7)$$

Тогда из (5) и (7) с учетом сказанного ранее следует, что для возбужденного состояния выполняется равенство

$$q = v^* \Delta p^* = C_e \Delta T. \quad (8)$$

Из предыдущей зависимости (8) получаем

$$(\partial p_{\text{кл}}^* / \partial T)_{v^*} = \alpha_p^* / \beta_T^* = C_e / v^*$$

и, следовательно, эффективная кластерная теплоемкость C_e в возбужденном состоянии определится как

$$C_e = \alpha_p^* v^* / \beta_T^* = \alpha_p^* v_0^* / \beta_T^* = k \alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T, \quad (9)$$

где α_p^* и β_T^* – обобщенные термодинамические восприимчивости эффективных кластеров: коэффици-

енты изобарического расширения и изотермической сжимаемости, или, иначе говоря, их внутренняя расширяемость и сжимаемость в возбужденном состоянии.

Логично, что для эффективной кластерной теплоемкости C_g в основном состоянии выполняется соотношение

$$C_g = \alpha_p v_0^* / \beta_T = k.$$

Отсюда из (2) и (9) для ΔC следует

$$\Delta C = \alpha_p^* v_0^* / \beta_T^* - k. \quad (10)$$

Поскольку феноменологическая взаимосвязь между молярной теплоемкостью C_V вещества при постоянном объеме, его изобарическим коэффициентом α_p объемного расширения и изотермической сжимаемостью β_T описывается законом Грюнайзена

$$C_V = \alpha_p V / \beta_T \gamma,$$

где γ – постоянная Грюнайзена, то выражения (2) и (10) показывают, что для эффективного кластера в основном и колебательно-возбужденном состоянии эффективная постоянная Грюнайзена $\gamma_{\text{эфф}} = 1$.

В этом случае энергия низкочастотного трансляционного колебательного перехода, как позволяет видеть (10), определяется отношением обобщенных термодинамических восприимчивостей для эффективного внутреннего кластера среды и макроскопического объема, а именно

$$h\nu_{\text{max}} = q = \Delta CT = kT(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^* - 1). \quad (11)$$

В качестве характеристик термически возбужденного состояния α_p^* и β_T^* , как было показано ранее [8], в рамках нашего “самоподобного” структурно-термодинамического подхода могут быть взяты соответствующие макроскопические, равновесные величины для конденсированной среды при температуре T и внешнем давлении $p = p^*(T)$.

К этому же результату можно прийти иначе, без наложения на поведение среднестатистических кластеров в структуре неупорядоченных конденсированных сред дополнительных ограничений. Согласно [9] для энтальпии дисперсионных межчастичных взаимодействий при постоянных температуре T и давлении p применимо соотношение

$$\Delta_V H^{\text{дисп}} = (\partial p / \partial T)_V TV - RT = \alpha_p TV / \beta_T - RT, \quad (12)$$

которое по сути является кластерным обобщением дифференциального изохорического уравнения состояния жидкости [16]

$$T(\partial p / \partial T)_V = E/V + NkT/V$$

(E – потенциальная энергия взаимодействия частиц конденсированной среды, N – число “свободных”

центров масс, таких как ассоциаты, кластеры и т. п.) и характеризует эффективные кластеры как формализованное пространство, для которого справедлива эквивалентность усреднений

$$\langle \partial(U) / \partial V \rangle_T = \langle (\partial U / \partial V)_T \rangle.$$

Выражение (12) должно быть несколько видоизменено для условий $V = \text{const}$, $T = \text{const}$:

$$\Delta_V H = (\partial p / \partial T)_V TV - pV = \alpha_p Tv / \beta_T - pV,$$

т. е. теперь соотношение того же вида определяет уже не дисперсионную часть, а всю энтальпию межчастичных взаимодействий в конденсированной среде.

Учет принципа структурно-термодинамического подобия структурных уровней организации конденсированных сред [8] применительно к рассмотрению поведения эффективного кластера в структуре жидкости неизбежно ведет к тому, что для него должна выполняться зависимость

$$h\nu_{\text{max}} = (\partial p^* / \partial T)_{v^*} Tv^* - kT = \alpha_p^* Tv^* / \beta_T^* - kT.$$

Принимая во внимание уравнение состояния эффективных кластеров [8]

$$v^* = v_0^* = k\beta_T / \alpha_p,$$

из последнего соотношения непосредственно получаем (11).

Выражение (9) для C_e и соотношение (11) дают возможность выразить изменение локальной температуры $\Delta T = T_e - T$, характеризующей степень возбуждения колебательных уровней кластера в ходе кластерного трансляционного колебательного перехода, через обобщенные термодинамические восприимчивости, характеризующие термически возбужденное и основное состояния,

$$\begin{aligned} \Delta T &= h\nu_{\text{max}} \langle C \rangle_{g-e} = \\ &= 2T(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^* - 1) / (1 + \alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*), \end{aligned}$$

где $\langle C \rangle_{g-e}$ – эффективная кластерная теплоемкость, усредненная по основному и возбужденному состояниям.

Рассмотрим другую гипотетическую (абстрактную) ситуацию, когда тепловое колебательное возбуждение эффективных кластеров происходит при постоянных температуре T и эффективном внутреннем давлении p^* , т. е. изотермо-изобарически. Согласно первому закону термодинамики применительно к эффективному кластеру $\Delta u = q - p^* \Delta v^*$ [8] для окрестности колебательно-возбужденного состояния выполняются соотношения

$$\begin{aligned} q &= \Delta u + p^* \Delta v^* = 2k\Delta T + \Delta(h\nu_{\text{max}}) + p^* \Delta v^*, \\ q &= C_e \Delta T, \end{aligned}$$

и в приближении $v_{\text{max}}(T) \approx \text{const}$

$$C_e = (\partial q / \partial T)_{p^*} = 2k + (\partial v^* / \partial T)_{p^*} = 2k + p^* v^* \alpha_p^*, \quad (13)$$

где α_p^* – коэффициент теплового изобарического расширения эффективных кластеров в колебательно-возбужденном состоянии.

Если при условии постоянства внутреннего эффективного давления p^* для кластера имеет место зависимость, аналогичная (6),

$$\Delta C_{p^*} = q/T,$$

то для квазифазового изотермо-изобарического перехода на линии “насыщения” между основным и термически колебательно-возбужденным состояниями из (13) получаем

$$\begin{aligned} h\nu_{\max} = q &= \int_{C_g}^{C_e} T dC \approx \Delta CT = T(C_e - C_g) = \\ &= T p^* v^* \alpha_p^* = k \alpha_p^* T^2. \end{aligned} \quad (14)$$

С целью более детального выяснения физического смысла термодинамического коэффициента α_p^* применим к описанию квазирешеточных трансляционных колебательных переходов в жидкостях соотношение, справедливое для изотермо-изохорических процессов,

$$L_v = T(p_2 - p_1)(dV/dT), \quad (15)$$

где L_v – теплота изотермо-изохорического процесса испарения гипотетической “газообразной” жидкости при постоянном объеме, равном объему насыщенного пара, которое впервые было получено в работе [13] по симметрии из известного уравнения Клапейрона–Клаузиуса для изотермо-изобарических процессов.

Преобразуем выражение (15) к виду

$$\begin{aligned} L_v &= T(p_2 - p_1)(dV_n/dT) = \\ &= T(p_2 - p_1)V_n \alpha_n = T V_n \Delta p \alpha_n, \end{aligned} \quad (16)$$

где p_2 – давление “газообразной” жидкости, p_1 – давление насыщенного пара, V_n – молярный объем насыщенного пара, α_n – коэффициент изобарического расширения пара на линии насыщения.

Тогда с учетом уравнения состояния кластеров и (16) для дисперсионной составляющей общей энергии квазирешеточного трансляционного колебательного перехода в соответствии с принципом “самоподобия” выполняется соотношение

$$q^{\text{дисп}} = h\nu_{\max}^{\text{дисп}} = kT^2 \alpha_p^*,$$

ранее полученное независимым образом [10] также в рамках кластерно-континуального приближения при введении в рассмотрение в качестве основных структурных единиц жидкостей эффективных

кластеров. Отсюда можно видеть, что величина α_p^* , входящая в выражения (13) и (14), по-видимому, действительно должна быть интерпретирована как эффективная расширяемость кластера в колебательно-возбужденном состоянии.

Анализ зависимости между полушириной и положением максимума полос поглощения в низкочастотных ИК спектрах жидких систем

Поскольку форма низкочастотных полос поглощения в ИК спектрах молекулярных жидкостей в основном, по-видимому, определяется флуктуационными механизмами [3], используем для поиска аналитической формы зависимости между их полушириной и положением максимума формализм термодинамической теории флуктуаций, применив его к описанию в таких системах поведения эффективных кластеров.

Допустим, что полуширина $\delta_{1/2}$ спектральной полосы поглощения вместо обычно принимаемой как сумма ширин δ_i уровней энергии, ответственных за ее формирование,

$$h\delta_{1/2} = \delta_e + \delta_g,$$

как это следует из соотношений

$$h\nu_{\max} = \varepsilon_e - \varepsilon_g$$

(ε_e , ε_g – энергии возбужденного и основного кластерного состояний),

$$h\langle \Delta v_{\max}^2 \rangle^{1/2} = \langle \Delta \varepsilon_e^2 \rangle^{1/2} - \langle \Delta \varepsilon_g^2 \rangle^{1/2},$$

$$h\delta_{1/2} = 2h\langle \Delta v_{\max}^2 \rangle^{1/2},$$

равна разности

$$h\delta_{1/2} = \delta_e - \delta_g. \quad (17)$$

Это является существенно более сильным ограничением формы полосы.

Тогда, поскольку

$$\varepsilon = \langle \varepsilon \rangle \pm \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle^{1/2},$$

ширина δ уровня энергии взаимосвязана со среднеквадратичной флуктуацией энергии (разбросом значений ε , или неопределенностью определения ε) $\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ соотношением

$$\delta = 2 \langle \Delta \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$$

и в соответствии с (17) между среднеквадратичными флуктуациями энергии состояний и полушириной $\delta_{1/2}$ полосы существует зависимость

$$h\delta_{1/2} = 2(\langle \Delta \varepsilon_e^2 \rangle^{1/2} - \langle \Delta \varepsilon_g^2 \rangle^{1/2}). \quad (18)$$

Среднеквадратичная флуктуация энергии термодинамической системы, согласно [17, 18], связана с

ее теплоемкостью C_V при постоянном объеме соотношением

$$\langle \Delta E^2 \rangle = kT^2 C_V,$$

которое для эффективных кластеров в комбинирующих состояниях следует переписать в форме

$$\langle \Delta \varepsilon^2 \rangle = kT^2 C_i, \quad (19)$$

где C_i – эффективные кластерные теплоемкости при постоянном эффективном объеме в этих состояниях.

Поэтому из (18) с учетом (19) следует

$$h\delta_{1/2} = 2k^{1/2}T(C_e - C_g)^{1/2}. \quad (20)$$

Тогда, подставляя в (20) вместо C_e и C_g соответствующие значения из (9) и (2), получаем окончательно для полуширины $\delta_{1/2}$ спектральной полосы

$$\delta_{1/2} = 2(kT/h)[(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*)^{1/2} - 1]. \quad (21)$$

Как показывают соотношения (11) и (21), величина $\delta_{1/2}$ однозначно связана с v_{\max} . Для того чтобы нагляднее показать эту взаимосвязь, примем во внимание, что отношение $\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*$ для молекулярных жидкостей находится в пределах 1,3–2,0 [8]. Данные, приведенные в таблице, показывают, что в этом случае вместо $2[(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*)^{1/2} - 1]$ можно записать $[(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*) - 1]$, т. е.

$$\delta_{1/2} = (kT/h)[(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*) - 1] = v_{\max}. \quad (22)$$

Выражение (22) находится в согласии с найденной ранее [2] линейной корреляцией между $\delta_{1/2}$ и v_{\max}

$$\delta_{1/2} = av_{\max}$$

с угловым коэффициентом a , близким к 1. Так как при переходе от неполярных к полярным и затем ассоциированным жидкостям отношение $\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*$ резко возрастает, стремясь к 2 [8], то, как можно видеть из таблицы, для ассоциированных систем полуширина $\delta_{1/2}$ полосы, рассчитанная по простому соотношению (22), будет несколько занижена по сравнению с ее значением, найденным из (21).

Соотношения между обобщенными термодинамическими восприимчивостями α_p , β_T и α_p^* , β_T^* , характеризующими основное и возбужденное состояния эффективных кластеров

$\alpha_p^* \beta_T^* / \alpha_p \beta_T$	$2[(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*)^{1/2} - 1]$	$(\alpha_p^* \beta_T / \alpha_p \beta_T^*) - 1$
1,100	0,098	0,100
1,200	0,191	0,200
1,300	0,280	0,300
1,400	0,366	0,400
1,800	0,684	0,800
2,000	0,828	1,000

Комбинирование (20) и (22) дает для положения максимума v_{\max} “решеточной” трансляционной колебательной полосы в жидких системах

$$hv_{\max} \approx 2k^{1/2}T(C_e - C_g)^{1/2}, \quad (23)$$

что находится в полном согласии с нашим предыдущим рассмотрением физико-химических механизмов формирования низкочастотных ИК полос поглощения жидкостей [8] и определением поглощения в этой области спектра как “надфлуктуационного” или “сверхфлуктуационного”, т. е. происходящего над уровнем “классических” термодинамических флуктуаций энергии основного кластерного состояния.

Соотношение (23) позволяет выделить на основе спектральных данных трансляционный колебательный вклад в термодинамическую теплоемкость C_V жидкостей при постоянном объеме, что можно осуществить, связав ее со средней эффективной теплоемкостью при постоянном эффективном кластерном объеме v^*

$$C_V = \langle C \rangle_{g-e}.$$

Вопрос о знаке в формуле (17) весьма важен и заслуживает более детального рассмотрения. Подойдем к этой проблеме несколько иначе, воспользовавшись соотношением Эйнштейна для среднеквадратичной флуктуации энергии равновесного излучения [17, 18]

$$\langle (\Delta U)^2 \rangle = U^2, \quad (24)$$

которое было использовано им при разработке термодинамики излучения абсолютно черного тела. Несмотря на более позднюю критику правомочности (24) [18], это соотношение оказалось весьма продуктивно. Если отождествить удвоенную флуктуацию энергии перехода $\langle (\Delta U)^2 \rangle$ с полушириной полосы поглощения

$$2\langle (\Delta U)^2 \rangle = h\delta_{1/2}, \quad (25)$$

то из (25) непосредственно следуют (18) и (17), что подтверждает выбранный знак “–” в формуле (17).

Выводы

Поскольку экспериментально наблюдаемые спектральные частоты v_{\max} , соответствующие “решеточным” трансляционным колебательным переходам в жидких системах, и значения полуширины соответствующих полос чрезвычайно хорошо удовлетворяют полученным обобщенным соотношениям, можно утверждать, что предложенный для рассмотрения таких переходов абстрактный термодинамический формализм позволяет вполне адекватно описать поведение реальных физических систем.

Применение принципа структурно-термодинамического подобия между квантовыми квазирешеточными трансляционными колебательными переходами в жидкостях и фазовым переходом первого рода жидкость–пар при термодинамическом рассмотрении энергетики спектральных трансляционных колебательных переходов в жидких средах в рамках кластерно-континуального приближения метода термодинамических функционалов обобщенных структурных внутренних координат позволяет в общей форме установить закономерности между частотными спектральными характеристиками ν_{\max} переходов этого типа и такими термодинамическими функциями сред, как обобщенные восприимчивости и эффективные теплоемкости. Проведенный обобщенный структурно-термодинамический анализ энергетики низкочастотных кластерных колебательных переходов непосредственно позволяет получить в аналитическом виде зависимости между полушириной $\delta_{1/2}$ трансляционной колебательной полосы, наблюдающейся в низкочастотных ИК спектрах жидких систем, и положением ее максимума ν_{\max} .

Авторы выражают признательность доктору физ.-мат. наук В.С. Либову и доктору физ.-мат. наук, проф. Н.Г. Бахшиеву за обсуждение материала статьи.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32932) и ведомственной целевой программы “Развитие научного потенциала высшей школы” (РНП. 2.1.1.1277).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бахшиев Н.Г., Либов В.С. Полный потенциал взаимодействия и частота межмолекулярных колебаний в жидкостях // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1384–1386.
2. Либов В.С. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных колебаний в неупорядоченных конденсированных средах // Оптический журнал. 1996. № 8. С. 3–25.
3. Бахшиев Н.Г. Фотофизика диполь-дипольных взаимодействий. Процессы сольватации и комплексообразования. Изд-е СПб ГУ. 2005. 500 с.
4. Раевский О.А. Дескрипторы молекулярной структуры в компьютерном дизайне биологически активных веществ // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 6. С. 555–575.
5. Мелихов И.В., Долгонос Б.М. О кластерной модели жидкости // Журн. физич. химии. 1979. Т. 53. № 7. С. 1892–1894.
6. Бучаченко А.Л. Новые горизонты химии: одиночные молекулы // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 1. С. 3–26.
7. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, Ленингр. отд., 1972. 265 с.; Бахшиев Н.Г. О статистической природе формирования низкочастотных колебательных спектров ассоциированных жидкостей // Опт. и спектр. 1996. Т. 80. № 1. С. 55–57.
8. 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.
9. Демидов В.Н. Кластерная термодинамическая модель межмолекулярных взаимодействий в жидкостях // Докл. РАН. 2004. Т. 394. № 2. С. 218–221.
10. 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.
11. Иванова В.С. Введение в междисциплинарное наноматериаловедение. Научн. серия: Фракталы. Хаос. Вероятность. М.: “Сайнс-Пресс”, 2005. 208 с.
12. Жидомиров Г.М., Михейкин И.Д. Кластерное приближение в квантово-химических исследованиях хемосорбции и поверхностных структур // Итоги науки и техники. Серия: Строение молекул и химическая связь. Т. 9. М. ВИНТИ.: АН СССР, 1984. С. 3–161.
13. Гребенчиков Б.Н. Аналог формулы Клаузиуса–Клапейрона // Труды Узбек. госуд. универ. им. Икрамова. Самарканд. 1937. Т. 9. С. 117–132.
14. Каранетьянец М.Х. Химическая термодинамика. Изд. 3-е, перераб. и дополн. М.: Химия, 1975. 584 с.
15. Самхан И.И. О соотношении теплоемкости и энтропии термодинамических систем // Докл. РАН. 1996. Т. 346. № 3. С. 327–330.
16. Неручев Ю.А. Дискретно-континуальная модель для прогнозирования равновесных свойств органических жидкостей. Курск: Курск. госуд. педагогич. универ., 2001. 139 с.
17. Эйнштейн А. К современному состоянию проблемы удельной теплоемкости / Альберт Эйнштейн. Собр. научн. тр. Т. 3. Работы по кинетической теории, теории излучения и основам квантовой механики. М.: Наука, 1966. С. 277–313.
18. Лавенда Б. Статистическая физика. Вероятностный подход. М.: Мир, 1999. 432 с.