Природа избыточных диэлектрических потерь в субтерагерцевой области частот в воде и водных растворах

© А.В. Изилянов, А.А. Хамзин

Институт физики Казанского (Приволжского) федерального университета, Казань, Россия
E-mail: izilyanov204@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 5 июня 2026 г.
Принято к публикации 23 октября 2026 г.

Предлагается модель диэлектрической релаксации воды и водных растворов солей, которая позволяет описать диэлектрические спектры рассматриваемых систем в широкой области частот, включая субтерагерцевый диапазон. Согласно модели, основным механизмом коллективной релаксации водосодержащих систем является миграция дефектов структуры. В микроволновой области частот диффузия дефектов подчинена нормальному закону, однако в субтерагерцевой области частот, в которой наблюдаются избыточные потери, диффузия обусловлена энергетическим и пространственным беспорядком в сетке водородных связей и носит субдиффузионный характер.

Ключевые слова: диэлектрическая релаксация, вода, водные растворы солей, избыточные потери, диффузия дефектов.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.23.64009.9668k

Вода является одним из наиболее распространенных веществ на Земле и ключевым компонентом всех аспектов жизни на Земле. Она вносит важный вклад в функционирование и деградацию биологических систем. Для понимания роли воды в биологических системах необходимо исследование ее динамических свойств, которые не могут быть воспроизведены рентгеноструктурным анализом. Исследование диэлектрических свойств воды на основе анализа ее отклика на переменное электрическое поле позволяет проследить динамику воды. Метод широкополосной диэлектрической спектроскопии имеет в этой связи ряд преимуществ перед другими методами, поскольку позволяет исследовать эффекты диэлектрической поляризации в широком временно́м окне.

Основная полоса диэлектрического спектра от 100 MHz до 1 THz соответствует релаксации с явно выраженным колоколообразным пиком в спектре диэлектрических потерь на частоте примерно 20 GHz при комнатной температуре. До 100 GHz пик диэлектрических потерь имеет дебаевскую форму и соответствует коллективной релаксации, в диапазоне частот $0.1-1$ THz в спектре наблюдается отклонение от дебаевского поведения в виде избыточных потерь, выше 1 THz наблюдаются резонансные пики, соответствующие колебательным модам молекул воды, соединенных водородными связями.

Диэлектрические спектры воды допускают несколько вариантов аппроксимации. Самый простой способ аппроксимации диэлектрического отклика — разложение диэлектрической проницаемости в виде аддитивной суммы релаксационных функций Дебая и колебательных функций Лоренца. Следуя этому подходу, часто для описания спектров воды применяют два релаксатора Дебая и два осциллятора. Вторая функция Дебая соответствует дополнительному, более быстрому процессу, который ответствен за отклонение от дебаевского поведения („избыточное крыло“) в области частот $0.1-1$ THz. Однако этот подход, на наш взгляд, не совсем пригоден для описания спектров, имеющих близкорасположенные пики, поскольку они соответствуют широкому непрерывному распределению времен релаксаций. В работе [1] авторами были выполнены измерения диэлектрических спектров не только чистой воды, но и воды, смешанной с LiCl, в широком диапазоне частот и температур, которые показали сходное с чистой водой поведение.

Целью настоящей работы является разработка новой модели диэлектрической релаксации воды и водных растворов, базирующейся на миграции структурных дефектов как основном механизме коллективной релаксации.

Наличие сетки водородных связей ограничивает вращение молекул воды и приводит к возможности только скачкообразных поворотов дипольных моментов молекул воды при разрыве водородных связей. Для описания скачкообразной переориентации молекул воды наиболее популярна модель релаксации „wait and switch“ [2], согласно которой переориентация молекулы воды происходит на большой угол только при встрече с дефектом сети водородных связей. В режиме ожидания дефекта релаксация в жидкой фазе замедляется по сравнению с газовой фазой. В воде, как и во льду, мы можем выделить два основных типа дефектов: ориентационные и ионные.

Приняв, что основным механизмом релаксации воды является миграция дефектов по сети водородных связей, воспользуемся для основной релаксационной полосы диэлектрического спектра воды следующим выражением для комплексной диэлектрической

проницаемости (КДП) [3]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\varepsilon_0/\sigma^*_{def}(\omega)}, \qquad (1)$$

где $\Delta\varepsilon$ — диэлектрическая сила, $\sigma^*_{def}(\omega)$ — комплексная проводимость дефектов, которая вычисляется через среднее квадратичное смещение (СКС) $\langle r^2(t)\rangle$ дефектов по формуле Кубо–Грина

$$\sigma^*(\omega) = \frac{nq^2}{6T}(i\omega)^2 \int_0^\infty \langle r^2(t)\rangle e^{-i\omega t} dt. \qquad (2)$$

Здесь n — концентрация дефектов, T — температура в энергетических единицах, q — эффективный заряд дефектов. Для расчета СКС дефектов используем модель многократного захвата. Согласно этой модели, локализованные состояния, переходы между которыми происходят адиабатически быстро, образуют зону проводимости (считаются делокализованными), а локализованные состояния, в которых носители заряда задерживаются достаточно надолго, считаются ловушками. Все узлы (состояния локализации) с энергиями вблизи некоторого уровня энергии E_C, который называется транспортным уровнем, образуют связанную сеть так называемых транспортных узлов и вносят основной вклад в перенос. Все узлы с энергиями ниже транспортного уровня считаются ловушками, они предполагаются изолированными друг от друга, а их вклад в перенос пренебрежимо мал. Тогда транспорт носителей происходит по транспортным узлам с захватом в ловушки и последующим термически активированным высвобождением из них снова в зону делокализованных состояний. В соответствии с моделью многократного захвата концентрация носителей заряда $n(\mathbf{r}, t)$ в момент времени t и в области, локализованной вблизи точки с координатой $\mathbf{r}$, складывается из концентрации мобильных носителей $n_C(\mathbf{r}, t)$ и концентрации локализованных носителей $n_L(\mathbf{r}, t)$: $n(\mathbf{r}, t) = n_C(\mathbf{r}, t) + n_L(\mathbf{r}, t)$. Основное кинетическое уравнение модели многократного захвата с учетом конечности зоны ловушек записывается в виде следующего балансового уравнения [4]:

$$\frac{\partial n_L(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \omega_0 n_C(\mathbf{r}, t)(N_L - \bar{n}_L)$$
$$- \omega_0 \int_{-\infty}^{E_C} e^{(E-E_C)/T} \rho(E) f_L(\mathbf{r}, E, t) dE, \qquad (3)$$

где ω_0 — частота захвата дефектов в ловушки, E — энергия локализованного состояния, $\rho(E)$ — плотность распределения локализованных состояний по энергиям, $f_L(\mathbf{r}, E, t)$ — неравновесная заселенность локализованного состояния, $\bar{n}_L$ — равновесная концентрация дефектов в ловушках. К уравнению (3) необходимо добавить уравнение диффузии

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = D_{def} \Delta n_C(\mathbf{r}, t), \qquad (4)$$

где D_{def} — коэффициент диффузии мобильных дефектов. Решение системы уравнений (3), (4) дает следующее выражение для концентрации дефектов в представлении Лапласа–Фурье:

$$\tilde{\hat{n}}(\mathbf{k}, s) = \frac{N\big(1 + \tilde{K}(s)\big)}{s\big(1 + \tilde{K}(s)\big) + D_{def}k^2},$$

$$\tilde{K}(s) = \frac{1}{N_C} \int_{-\infty}^{E_C} \frac{\big(1 - \bar{f}_L(E)\big)\rho(E) dE}{s/\omega_0 + e^{(E-E_C)/T}}, \qquad (5)$$

где N_C — концентрация мобильных состояний, $\bar{f}_L(E)$ — равновесная заселенность локализованного состояния (функция Ферми). Из уравнения (5) находим СКС дефектов

$$\langle r^2(t)\rangle = -LT^{-1}\left[\frac{1}{N}\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\tilde{\hat{n}}(\mathbf{k}, s)\bigg|_{\mathbf{k}=\mathbf{0}}; t\right]$$
$$= LT^{-1}\left[\frac{6D_{def}}{s^2\big(1 + \tilde{K}(s)\big)}; t\right], \qquad (6)$$

где $LT^{-1}[\ldots; t]$ — обратное преобразование Лапласа. По формуле Кубо–Грина (2) восстанавливаем выражение для комплексной проводимости

$$\sigma^*(\omega) = \frac{\sigma_{\mathrm{DC}}}{1 + \tilde{K}(i\omega)}, \qquad (7)$$

где $\sigma_{\mathrm{DC}} = (nq^2/T)D_{def}$ — DC-проводимость Нернста–Эйнштейна. Для экспоненциального распределения ловушек расчет функции $\tilde{K}$ проведен в работе [5]:

$$\tilde{K}(s) = \xi\frac{\omega_0}{s} + \frac{\pi\alpha\kappa}{\sin\pi\alpha}\left(\frac{s}{\omega_0}\right)^{\alpha-1}, \qquad (8)$$

где $\alpha = T/T_0 < 1$ — дисперсионный параметр, T_0 — параметр, характеризующий ширину распределения, $\xi = \alpha\kappa\bar{f}_C^{\alpha}/(1 + \alpha)$, $\bar{f}_C$ — равновесная заселенность транспортных состояний (распределение Больцмана), $\kappa = N_L/N_C$. Из уравнения (7) с учетом DC-проводимости и уравнения (8) получим выражение для проводимости дефектов в виде

$$\sigma^*_{def}(\omega) = \sigma_{\mathrm{DC}} + \frac{\xi^{-1}\sigma_{\mathrm{DC}}(i\omega/\omega_0)}{1 + (i\omega/\omega_\alpha)^\alpha}, \qquad (9)$$

где $\omega_\alpha = \omega_0\big(\xi\sin\pi\alpha/(\kappa\pi\alpha)\big)^{1/\alpha}$. Подставляя (9) в уравнение для КДП (1), найдем выражение для диэлектрического отклика воды

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \left[(i\omega\tau_D)^{-1} + \theta\big(1 + (i\omega/\omega_\alpha)^\alpha\big)^{-1}\right]^{-1}}, \qquad (10)$$

где $\tau_D = \varepsilon_0/\sigma_{\mathrm{DC}}$, $\theta = 1/(\xi\omega_0\tau_D)$. Уравнение для КДП (10) позволяет описывать спектры диэлектрических

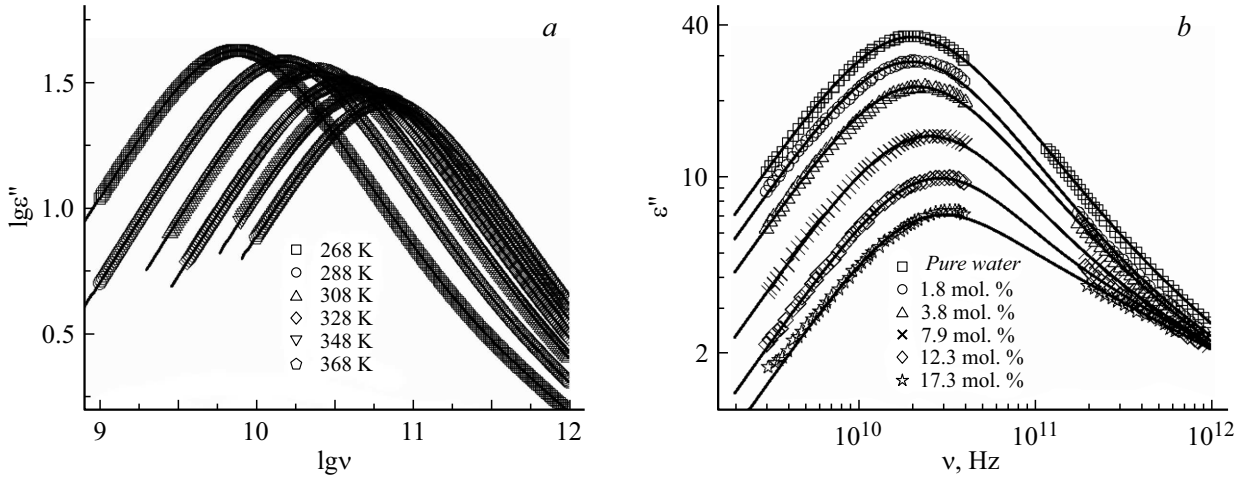


Рис. 1. Результаты подгонки экспериментальных диэлектрических потерь чистой воды для некоторых температур (a), взятых из работы [8], с помощью модели (10) и экспериментальных спектров водного раствора LiCl при температуре 300 K для разных концентраций соли (b), взятых из работы [1], с помощью модели (11).

потерь с избыточными потерями на высокочастотном крыле основного пика. Действительно, на низких и высоких частотах КДП (10) имеет следующие асимптотики: $\varepsilon''(\omega \to \infty) \sim \omega^{-\alpha}$, $\varepsilon - \varepsilon''(\omega \to 0) \sim \omega^{-1}$. Отсюда непосредственно видно, что высокочастотное крыло спадает медленнее, чем низкочастотное, поскольку $\alpha < 1$. Выражение для КДП (10) также позволяет описывать диэлектрические спектры с вторичной релаксацией, тем самым подтверждаются выводы работы [6], что избыточное крыло есть этап эволюции вторичного релаксационного процесса и при уменьшении температуры избыточное крыло переходит в пик β-релаксации.

Как видно далее, уравнение (10) хорошо описывает спектры диэлектрических потерь чистой воды во всем интервале температур. Однако для водных растворов солей подгонка спектров выражением (10) не совсем удовлетворительная. Это, по-видимому, связано с тем, что молекулы соли возмущают сетку водородных связей и приводят к образованию пространственного беспорядка. Для учета пространственного беспорядка можно дополнить модель релаксации, описанную выше, введением пространственно-зависимого коэффициента диффузии. Тогда уравнение диффузии (4) модифицируется к виду $\partial n(\mathbf{r}, t)/\partial t = \nabla D_{def}(\mathbf{r}) \nabla n_C(\mathbf{r}, t)$. Если приблизить пространственный беспорядок в изучаемой системе фрактальными кластерами, то можно пространственную зависимость коэффициента диффузии представить в виде [7]: $D_{def}(\mathbf{r}) = D_{def}(r/r_0)^{-\theta}$, где степенной показатель θ определяет связность фрактала. Учет пространственной зависимости коэффициента диффузии дефектов приводит к следующей обобщенной КДП:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \left[(i\omega\tau_D)^{-1} + \theta_\beta\left(1 + (i\omega/\omega_\alpha)^\alpha\right)^{-\beta}\right]^{-1}}, \tag{11}$$

где $\theta_\beta = (4/\beta^2)^\beta \Gamma(1+\beta)\tau_0/\left(4\tau_D(\xi\omega_0\tau_0)^\beta\right)$, $\beta = 2/(2+\theta)$, $\tau_0 = r_0^2/D_{def}$. Если $\beta < 1$, то высокочастотное крыло будет спадать еще медленнее: $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-\alpha\beta}$. Далее мы проведем верификацию модели на экспериментальных данных.

В работе [8] авторы провели измерения спектров диэлектрических потерь в широком диапазоне частот (от 50 MHz до 1.2 THz) и широком интервале температур (от -5 до 95 °C). На рис. 1, a представлены результаты подгонки экспериментальных диэлектрических спектров воды, взятых из работы [8], с помощью мнимой части КДП (10). На рис. 2 приведены температурные зависимости диэлектрической силы $\Delta\varepsilon$ (a), времени основной структурной релаксации τ_D (b), которая подчинена закону Аррениуса, и времени второго процесса $\tau_\alpha = \omega_\alpha^{-1}$ (c), ответственного за избыточные потери. Отметим, что аппроксимация спектров осуществлялась с помощью высокоточных алгоритмов в пакете Wolfram Mathematica и ошибки оценок параметров модели не превышали 2 %. Результаты показывают отличное согласие разработанной модели (10) с экспериментальными данными.

В работе [1] авторами были выполнены измерения диэлектрических спектров водного раствора LiCl в широких диапазонах частот при различных концентрациях соли при комнатной температуре. На рис. 1, b приведены результаты подгонки экспериментальных спектров раствора LiCl при температуре 300 K с помощью мнимой части КДП (11). На рис. 3 приведены зависимости диэлектрической силы $\Delta\varepsilon$ (a), времени основной структурной релаксации τ_D (b) и времени релаксации второго процесса $\tau_\alpha = \omega_\alpha^{-1}$ (c), ответственного за избыточные потери, от концентрации соли LiCl, полученные в результате подгонки. Из рис. 3, a видно, что диэлектрическая сила спадает с ростом концентрации соли, что обусловлено уменьшением поляризации из-за

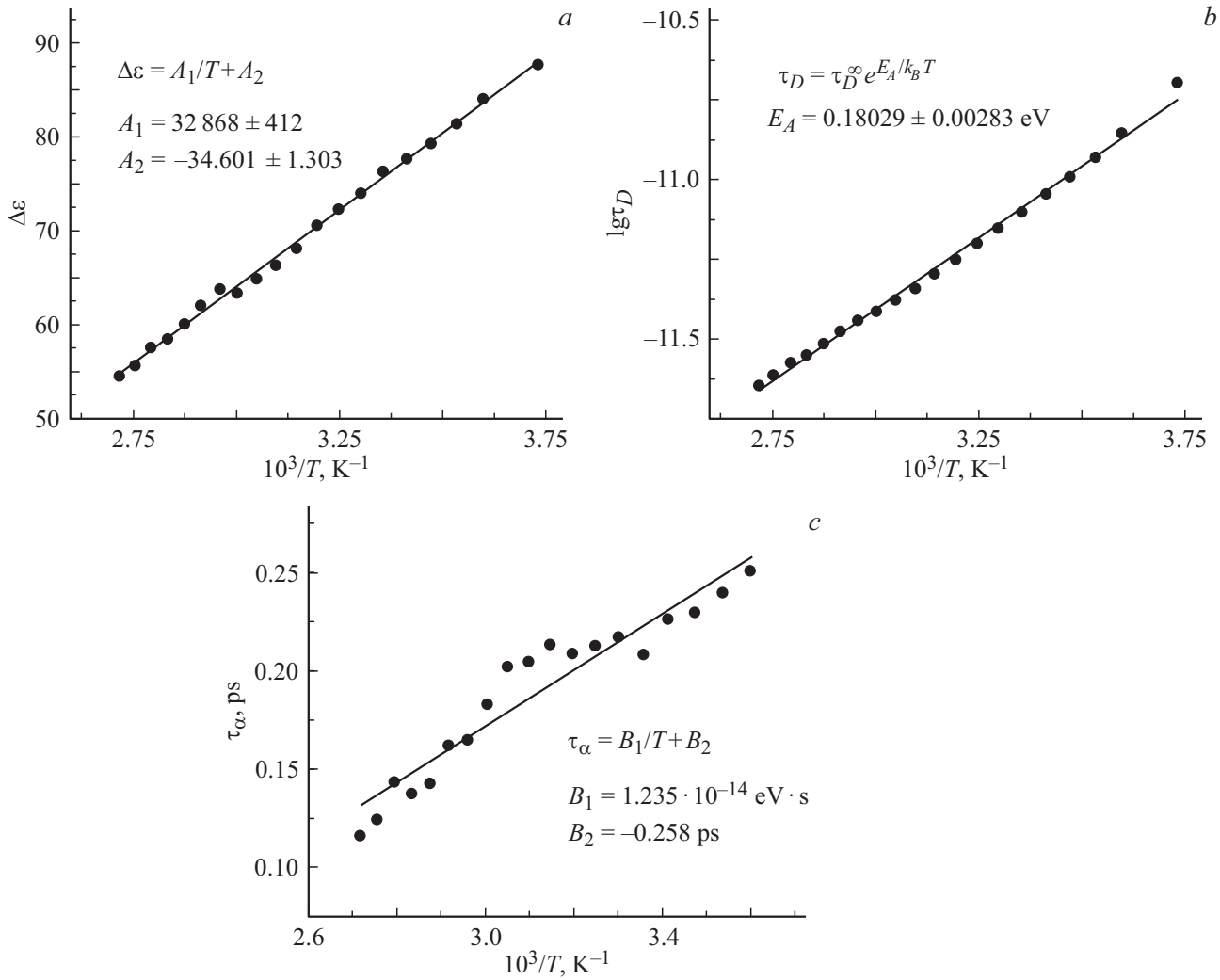


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической силы (a), времени основной структурной релаксации (b) и времени второго процесса (c), полученные в результате подгонки экспериментальных спектров чистой воды, взятых из работы [8], с помощью модели (10).

образования гидратных оболочек, в которых молекулы воды разупорядочены. Уменьшение времени основной структурной релаксации с увеличением концентрации соли (рис. 3, b) связано с замедлением релаксации также по причине образования гидратных оболочек, в которых молекулы воды медленнее переориентируются. Увеличение времени второго процесса с ростом концентрации, по-видимому, связано с увеличением короткоживущих дефектов за счет возмущения сетки водородных связей молекулами соли.

Таким образом, в работе представлена новая модель диэлектрической релаксации воды и водных растворов солей, базирующаяся на механизме релаксации посредством миграции структурных дефектов воды. Показано, что модель без учета пространственного беспорядка в сети водородных связей отлично описывает спектры чистой воды в широком интервале частот, включая субтерагерцевый диапазон, где наблюдаются избыточные потери. Причина появления избыточного крыла связана с энергетическим беспорядком в сетке водородных связей, который приводит к замедлению движения дефектов на малых временах. Для описания спектров диэлектрических потерь водных растворов солей модель модифицируется учетом пространственного беспорядка, причиной которого являются молекулы соли, возмущающие сетку водородных связей и приводящие к дополнительной генерации короткоживущих дефектов. На примере водного раствора LiCl показано хорошее согласие модифицированной модели с экспериментальными спектрами для различных концентраций соли при комнатной температуре.

Полученные выражения для КДП воды и водных растворов открывают новые возможности для специалистов в области диэлектрической спектроскопии для качественного описания и интерпретации наблюдаемых спектров водных систем.

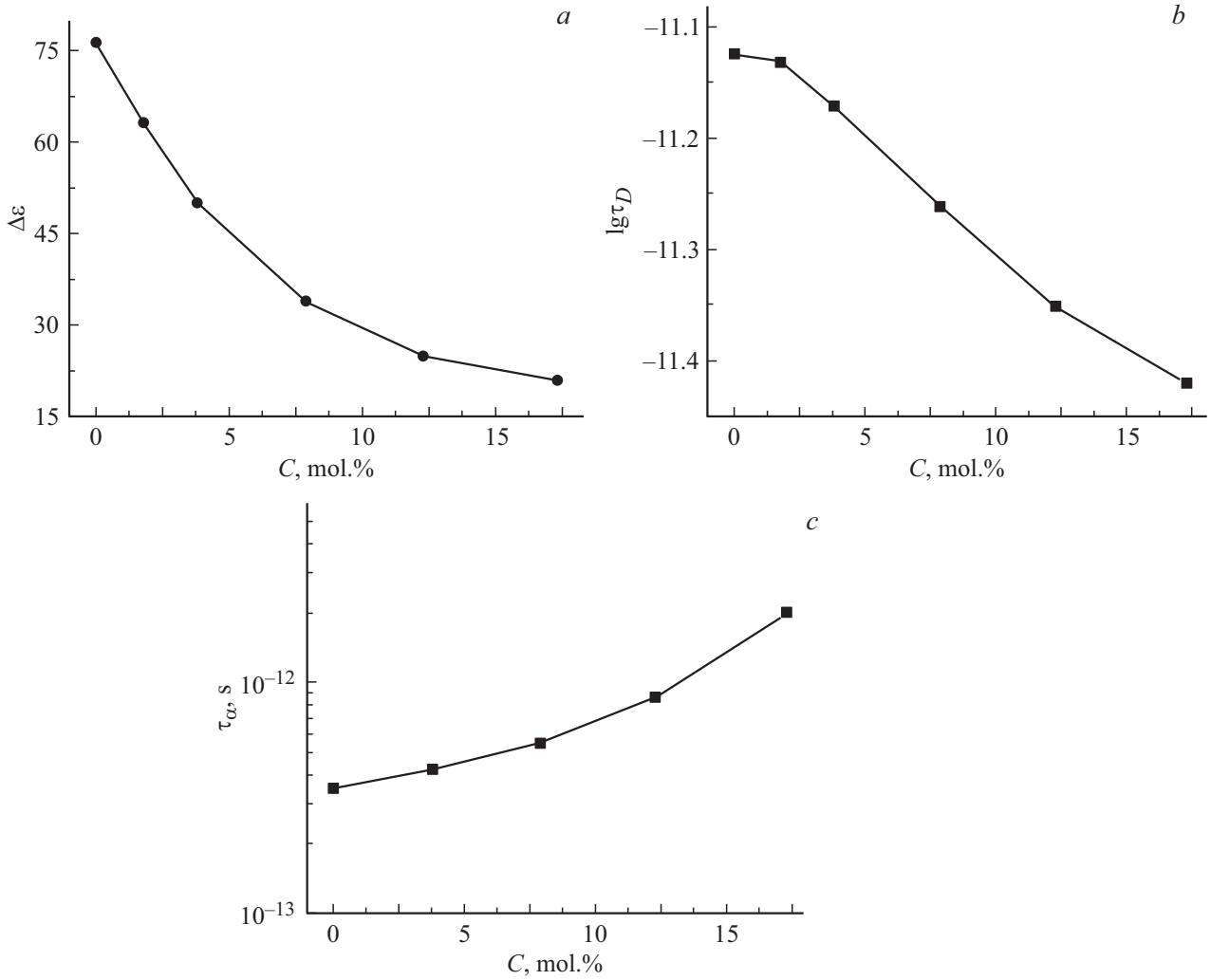


Рис. 3. Зависимости диэлектрической силы (*a*), времени основной структурной релаксации (*b*) и времени второго процесса (*c*) от концентрации соли LiCl, полученные в результате подгонки экспериментальных диэлектрических спектров водного раствора LiCl, взятых из работы [1], с помощью модели (11).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P. Lunkenheimer, S. Emmert, R. Gulich, M. Köhler, M. Wolf, M. Schwab, A. Loidl, Phys. Rev. E, **96** (6), 062607 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevE.96.062607
[2] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *The structure and properties of water* (Oxford, 2005).
[3] I. Popov, P.B. Ishai, A. Khamzin, Y. Feldman, Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (20), 13941 (2016). DOI: 10.1039/C6CP02195F
[4] A.A. Khamzin, A.S. Nikitin, J. Phys.: Condens. Matter, **34** (4), 045201 (2022). DOI: 10.1088/1361-648X/ac316b
[5] A.A. Khamzin, J. Non-Cryst. Solids, **524**, 119636 (2019). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119636
[6] U. Schneider, R. Brand, P. Lunkenheimer, Phys. Rev. Lett., **84** (24), 5560 (2000). DOI: 10.1103/PhysRevLett.84.5560
[7] B. O'Shaughnessy, I. Procaccia, Phys. Rev. Lett., **54** (5), 455 (1985). DOI: 10.1103/PhysRevLett.54.455
[8] N.Q. Vinh, L.C. Doan, N.L. Hoang, J.R. Cui, B. Sindle, J. Chem. Phys., **158** (20), 204507 (2023). DOI: 10.1063/5.0142818