

3. Установлено, что при наличии вакуумно-дугового покрытия, осажденного при соответствующих пара-

метрах проведения процесса, возможно получение на закаленном слое увеличения суммарной стойкости в 1,5...2 раза при воздействии кавитации.

Литература

1. Mousson, J. M. Pitting Resistance of Metals under cavitation conditions [Text] / J. M. Mousson // Trans.ASME. – 1937. – Vol. 59. – P. 399–408.
2. Спринджер, Дж. С. Эрозия при воздействии капель жидкости [Текст] / Дж. С. Спринджер; пер. с англ. С. В. Челомея. – М.: Машиностроение, 1981. – 200 с.
3. Кнапп, Т. R. Cavitation [Text] / T. R. Knapp, J. W. Daily, F. G. Hammit. – McGraw-Hill Book company, 1970. – 678 p.
4. Coroly, N. Erosion [Text] / N. Coroly. – Preecem N-Y, London, 1979. – 462 p.
5. Богачев, И. Н. Кавитационное разрушение и кавитационностойкие сплавы [Текст] / И. Н. Богачев. – Металлургия, 1972. – 189 с.
6. Коваленко, В. Ш. Обладнання для дослідження ерозії покриттів при мікро ударному діянні [Текст] / В. Ш. Коваленко, В. І. Коваленко, В. Г. Маринін // Вопросы атомной науки и техники. Серия ФРП и РМ. – 1998. – Вып. 5 (71). – С. 83–85.
7. Химико-термическая обработка металлов и сплавов [Текст]: справочник / под ред. Л. С. Ляховича. – М.: Металлургия, 1981. – 420 с.
8. Аксёнов, И. И. Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы [Текст] / И. И. Аксёнов. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
9. Маринін, В. Г. Кавітаційна тривкість холоднотермомованих сталей та міді [Текст] / В. Г. Маринін // ФХММ. – 2007. – № 3. – С. 89–92.
10. Касандрова, О. Н. Обработка результатов наблюдений [Текст] / О. Н. Касандрова, В. В. Лебедев. – М.: «Наука», 1970. – 230 с.

Проведено аналіз оберտальних двовимірних коливань молекул води за допомогою моделі двохчастотного сферичного маятника. Визначено області існування еліпсоподібних траєкторій маятника. Показано, що для появи двовимірних еліпсоподібних обертань протонів навколо осей водневих зв'язків потрібна наявність спрямованого неоднорідного по кути поля сил міжмолекулярних взаємодій та кооперативних оберտальних коливань

Ключеві слова: молекула води, двохчастотний сферичний маятник, неоднорідне поле сил, кооперативні коливання

Проведен анализ вращательных двумерных колебаний молекул воды с помощью модели двухчастотного сферического маятника. Определены области существования эллипсоподобных траекторий маятника. Показано, что для появления двумерных эллипсоподобных вращений протонов молекул воды вокруг своих осей водородных связей необходимо наличие направленного неоднородного по углу поля сил межмолекулярного взаимодействия и кооперативных вращательных колебаний

Ключевые слова: молекула воды, двухчастотный сферический маятник, неоднородное поле сил, кооперативные колебания

УДК 539.194:544.273

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40569

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ

Н. Т. Малафаев

Кандидат физико-математических наук, доцент*

E-mail: mnt49@mail.ru

Н. И. Погожих

Доктор технических наук, профессор,

заведующий кафедрой*

E-mail: drpogozhikh@mail.ru

*Кафедра энергетики и физики

Харьковский государственный университет

питания и торговли

ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051

1. Введение

Свойства жидкой воды, подвижность ее молекул широко изучаются экспериментально, а также с помощью компьютерного моделирования методом молекулярной динамики и другими методами [1–7]. Хотя результаты моделирования статистически хорошо согласуются с

имеющимися свойствами воды, многие вопросы физики воды не изучены или требуют уточнения.

До сих пор до конца не ясна основная особенность поведения молекул в жидкой воде – причина изгибов водородных связей (Н – связей). Также не ясно, как статически или динамически изгибаются Н – связи и как при этом – хаотически или упорядоченно – совер-

шают колебания атомы водорода (протоны) в молекулах воды. Данные колебания относят к вращательным колебаниям [8], наличие упорядоченности которых может существенно повлиять на общие свойства воды. Хотя свойства воды широко обсуждаются в литературе [1–3], однако вследствие многомодовости колебаний, отсутствия полной информации об этих модах, колебания молекул остаются мало изученной проблемой как для молекул воды в целом, так и конкретно для ее атомов водорода.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

В настоящее время достигнуто понимание важности колебательных спектров воды для ее свойств. Однако основное внимание при этом уделяется проблеме коллективных движений соседних частиц [3–6], временам жизни кластеров в воде, а не их колебаниям.

Свойства вещества зависят как от природы взаимодействий между его атомами и молекулами, так и от колебательных спектров этих атомов и молекул. Данные вопросы подробно изучаются в рамках теории эффекта Яна–Теллера (ЭЯТ) [9], рассматривающей совместные колебания электронно-ядерных подсистем, роль кооперативных колебаний и их энергии на свойства и фазовые превращения в системах атомов. Согласно теореме Яна–Теллера [9] в многоатомных системах линейные связи неустойчивы и с нагревом динамически изгибаются. Современная теория ЭЯТ рассматривает особенности колебаний атомов и молекул в системе, их влияние на динамику ее свойств и соответствующие структурные фазовые превращения в этой системе. Высокотемпературная фаза всегда имеет новые коллективизированные (кооперативные) колебательные моды, которые до этого в низкотемпературной фазе были хаотическими и затухающими.

Проблеме изучения колебательных и, особенно, вращательных мод молекул воды до сих пор не уделено необходимого внимания, за исключением работы [8], где в рамках теории ЭЯТ предложен новый подход к данной проблеме. В этой работе было предложено рассматривать в качестве линейных связей для жидкой воды H – связи между ее молекулами. Были рассмотрены возможные моды колебаний молекул воды в жидкой фазе и результаты их влияния на свойства воды. Было показано, что данные колебания молекул в жидкой фазе относятся к классу либрационных и, по мнению автора, они соответствуют кооперативным вращательным колебаниям молекул воды, вклад которых в теплоемкость воды является преобладающим.

Данные вращательные колебания протонов около осей H – связей в воде сопровождаются динамическими изгибами этих связей на некоторый средний угол θ [10]. Этот изгиб H – связей в воде обусловлен наличием большой тепловой кинетической энергии у протонов молекул воды и центробежных сил инерции, действующих на них при их вращениях вокруг осей этих связей [8]. Необходимо также учитывать импульсы от соседних молекул, совершающих аналогичные вращательные кооперативные колебания. Наличие двух протонов у молекулы ведет к их сложному взаимному вращению вокруг осей H – связей, которые мож-

но описать как двух- или трехмерные вращательные колебания вокруг осей молекулы x, y, z (рис. 1). Однако данные предположения до сих пор не были подтверждены экспериментально или моделированием.

Вследствие несимметричности молекулы воды имеют три главных момента инерции I_i вдоль осей x, y, z молекулы (рис. 1), для которых моменты инерции соотносятся приблизительно как 3:1:2 [2] и, соответственно, три частоты собственных вращательных либрационных колебаний. Основной вклад в величины моментов инерции молекулы вносят ее протоны и их ориентация.

В работе [8], исходя из теории ЭЯТ, было предположено, что данные вращательные колебания являются связанными, двумерными и сопровождаются вращениями протонов молекул воды вокруг осей водородных связей. Поэтому траектории движения протонов вокруг осей H – связей были предположены эллиптическими (рис. 1). В этом случае частоты колебаний молекулы связаны и плавно переходят одна в другую, что и приводит к широкому частотному спектру либрационных колебаний [2, 10].

Однако с точки зрения механики разные частоты колебаний в двух взаимно перпендикулярных направлениях являются независимыми. Лишь для кратных частот могут появляться замкнутые траектории – фигуры Лиссажу, в частности, эллипсы. Изменение частоты колебаний математического маятника с ростом амплитуды мало, и не может привести к синхронизации этих частот.

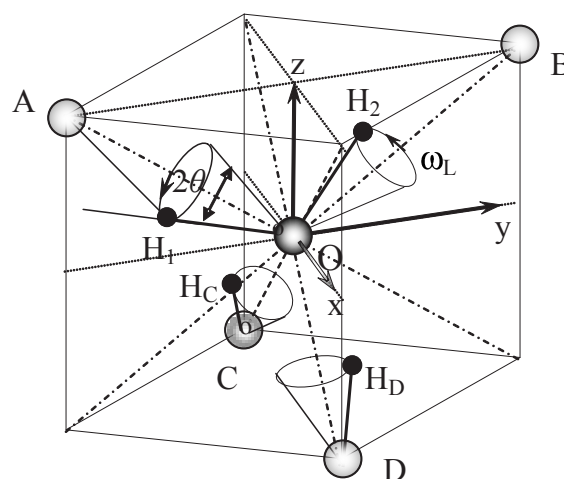


Рис. 1. Идеализированная картина либрационных колебаний молекулы воды (в центре куба) с траекториями вращений протонов H_1 и H_2 , также протонов соседних молекул H_C и H_D – при правильном тетраэдрическом расположении атомов кислорода соседних молекул воды A, B, C и D [8]

Поскольку H – связи являются направленными, то это необходимо учитывать при моделировании вращательных колебаний молекул воды и для модели маятника. В работе [6] было предложено моделировать для неоднородное и направленное поле сил тяжести для маятника по углу отклонения θ от вертикали как $F = mg \cos^n \theta$. Для модели конического маятника были получены аналитические выражения для частоты его вращения. Было показано, что с ростом показателя на-

правленности поля сил ($n > 1$) и угла изгиба H – связи θ наблюдаются быстрое уменьшение скорости и частоты вращения маятника, что согласуется с данными для либрационных частот воды. В рамках данной модели и по результатам экспериментов для угла изгиба H – связи в воде [10] была оценена величина направленности поля сил как показатель $n \approx 8$.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является физическое обоснование динамики вращательных колебаний молекулы воды с помощью модели двухчастотного сферического маятника, анализ изгибов водородных связей, изучение возможности перехода от независимых вращательных колебаний к единым двумерным вращениям молекул воды и ее протонов вокруг осей водородных связей, а также определение роли кооперативных колебаний молекул.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Создание модели колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородном поле сил и компьютерной программы для ее расчета.

2. Определение влияния неоднородных полей сил, имеющих различную физическую природу, на колебания двухчастотного сферического маятника.

3. Определение причин и условий перехода от независимых двумерных вращательных колебаний к единым двумерным вращениям молекул воды вокруг осей водородных связей. Определение областей существования для вращательных эллипсоподобных траекторий.

4. Компьютерная модель вращательных колебаний

Для описания взаимодействий между атомами обычно используется потенциал Ленарда–Джонса [2–3]. Если применить его для протона на линии H – связи при ее изгибе на угол θ , то можно получить, что сила притяжения молекул ослабляется и характеризуется неоднородным полем вида $F \cos^n \theta$, где показатель $n=6$ для малых углов и величина n несколько уменьшается с ростом величины угла θ . Этот показатель $n=6$ согласуется с показателем при радиусе для сил притяжения в потенциале Ленарда–Джонса ($1/r^n$). Эти два показателя также хорошо согласуются между собой для сил электростатического взаимодействия с $n=2$, а также, если в потенциале Ленарда–Джонса увеличить показатель для сил притяжения до $n=8$.

Таким образом, потенциал Ленарда–Джонса исходно является направленным взаимодействием при моделировании взаимодействий молекул воды в жидкой фазе. Это ведет [6] к ослаблению сил между молекулами воды с нагревом и ростом углов изгиба H – связей θ , быстрому росту амплитуд вращательных колебаний протонов и понижению их частот. В результате для двух независимых собственных частот вращательных колебаний молекул воды появляется возможность их синхронизации и появления эллиптических траекторий вращений протонов вокруг осей H – связей (рис. 1).

Для моделирования колебаний сферического маятника было выбрано неоднородное гравитационное поле вида $G = g \cos^n \theta$. Потенциальное поле сил такого

маятника значительно сузилось по углу и становится пологим при $\theta > 40 \dots 60^\circ$, что вызывает прекращение колебаний при больших углах θ . На половине величины поля сил углы θ составляют для степеней $n=4, 6$ и $8: \theta = 32,8^\circ, 27,0^\circ$ и $23,5^\circ$, соответственно, и могут рассматриваться как углы, при превышении которых, возможны разрывы связей для молекул воды [4].

Случайные поперечные импульсы будут возбуждать три частоты вращательных колебаний молекулы воды. Случай трехмерных вращательных колебаний видимо будет достаточно неустойчивым и переходным между двумерными колебаниями. Поэтому в этой работе рассмотрены только случаи двумерных вращательных колебаний вокруг осей x, y, z с отношениями моментов инерции для них равных k . В работе [8] рассмотрены двумерные моды колебаний как моды ω_{ij} , где i, j – оси молекулы, вокруг которых происходят вращения. Видимо, наиболее вероятной будут мода ω_{xz} с $k=1,5$ и наименьшей эллиптичностью и противоположными направлениями вращения для протонов. Мода ω_{zy} с $k=2$ приводит к колебаниям преимущественно вдоль оси x и не может создавать эллиптические траектории, и поэтому ее исключаем из рассмотрения. Мода ω_{xy} с $k=3$ соответствует наибольшей эллиптичности и дает идентичные угловые вращения для всех протонов и центра масс молекулы. Пренебрегая влиянием соседних молекул на выбранную молекулу (модель), будем считать, что оба протона молекулы имеют симметричные траектории.

Локальное моделирование вращательных колебаний молекул воды было проведено в пакете MatLab с помощью модели двухчастотного сферического маятника, имеющего два момента инерции I , соответственно, две частоты во взаимно перпендикулярных направлениях в неоднородном поле вида $g \cos^n \theta$. Сравнение расчетов по данной модели для $n=0$ и $k=1$ и обычного сферического маятника [7] показали полное совпадение их результатов.

Полная модель двухчастотного сферического маятника представлена на рис. 2. Она представляет собой две точечные массы ($m_1 = m_2$) общей единичной массы, подвешенные в точке O (начало координат модели) на одинаковых невесомых стержнях под углом Θ . Центр масс маятника (точка C) находится на единичном расстоянии ($l=1$ м) от точки подвеса. В исходном состоянии равновесия маятника ось Z совпадает с отрезком OC , ось Y параллельна отрезку AB , ось X перпендикулярна плоскости рисунка. Маятник совершает вращения вокруг осей Y и X модели и имеет разные моменты инерции I_Y и I_X и их отношение $k = I_Y / I_X > 1$. Угол Θ зависит от величины k как $\Theta = 2 \arccos(k^{-0.5})$ и составляет $70,5^\circ$ и $109,5^\circ$, соответственно, для отношений $k=1,5$ и 3 , характерных для воды. Направления осей молекулы воды x, y, z (рис. 1) и осей модели X, Y, Z (рис. 2) зависят от величины k и могут не совпадать.

Для упрощения анализа модели будем отслеживать двумерные вращательные колебания не двух масс, а лишь одной – с общей единичной массой по единичной поверхности нижней полусферы. Силы притяжения F_1 и F_2 , действующие на две массы заменяем результирующей силой P вдоль оси Z . Поле сил тяжести вида $P = mg \cos^n \theta$ неоднородно по углу отклонения маятника θ для $n > 0$. Для симуляции большего момента инерции I_Y сравнительно с моментом I_X , в расчетах по оси Y в k

раз уменьшались сила и, соответственно, ускорение. Изгибы Н – связей в воде относительно малы (при комнатной температуре – около $9...10^\circ$ [10]). Поэтому будем считать, что для таких малых углов для модели двухчастотного сферического маятника его диагональные компоненты моментов инерции остаются постоянными, а недиагональными пренебрегаем, хотя их роль в связывании двух независимых колебаний не исключается. С ростом амплитуд колебаний ($\theta > 30^\circ$) изменения величин моментов инерции, вследствие отклонений маятника по второй оси, могут стать значительными, что может приводить не только к количественным, но и к качественным отклонениям расчетных траекторий от реальных.

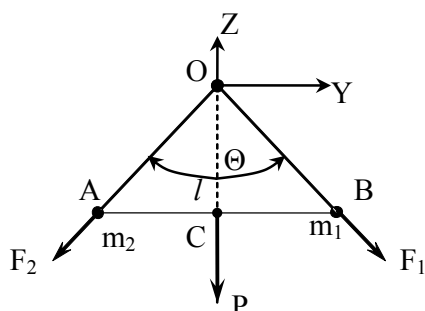


Рис. 2. Механическая модель двухчастотного сферического маятника

При наложении направленного поля $G_1 = g \cos^{\theta} \theta$ считаем, что соседние молекулы не имеют исходных изгибов Н – связей. Тогда при совершении вращательных колебаний, включая коллективные, всеми молекулами углы между ориентациями осей соседних молекул будут зависеть от их мгновенных ориентаций и должны складываться геометрически. Для двух ближайших молекул (димера воды), совершающих синхронные колебания, рассмотрим два крайних случая ориентации их осей в плоскости рисунка (рис. 3, а, б) [8].

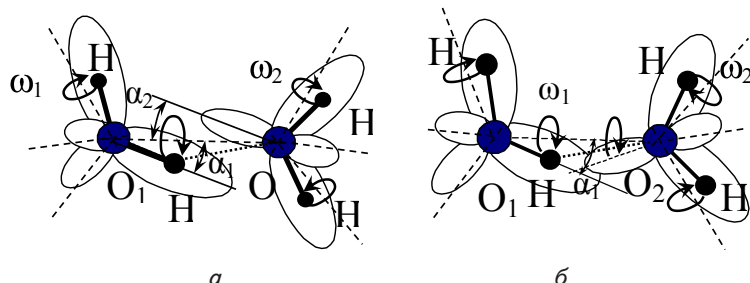


Рис. 3. Колебания двух соседних молекул (димера) воды и ориентации осей их орбиталей при изгибе Н – связей: а – $\Delta\varphi = 180^\circ$; б – $\Delta\varphi = 0^\circ$

Будем считать, что колебания когерентны: их частоты одинаковы $\omega_1 = \omega_2$ и средние углы изгибов Н – связей обеих молекул также одинаковы по модулю $\alpha_1 = \pm \alpha_2 = \theta$, а различие в фазах при их вращении вокруг осей Н – связей равны 0° либо 180° . Если различие фаз $\Delta\varphi = 180^\circ$ (рис. 3, а), то оси, связанные с ориентациями протона и орбитали в димере параллельны, но противоположны по фазе в плоскости перпендикулярной к оси Н – связи. Тогда $\Delta\theta = 0$ и силовое поле для случая маятника максимально однородно. Если же различие

фаз $\Delta\varphi = 0^\circ$, то их оси не параллельны (рис. 3, б) и результирующие углы изгибов, от которых зависит неоднородность поля сил, удваиваются: $\Delta\theta = 2\theta = 2\alpha$.

С точки зрения природы обменного взаимодействия рис. 3 находится в противоречии с тем механическим подходом, который был применен выше. Так как обменное взаимодействие определяется перекрытием электронных орбиталей молекул, то на рис. 3, а видим минимальное перекрытие орбиталей соседних молекул и их обменное взаимодействие, а на рис. 3, б – максимальные. Поэтому вклады обменного взаимодействия и направленность поля сил для них будут противоположными, сравнительно с механической моделью. Но в любом из этих случаев изгибов связей можно ожидать существенное ослабление сил взаимодействия и, соответственно, усиление направленности этих сил.

Колебательные моды атомов и молекул в среде делят на акустические (длинноволновые, фононные, синхронные) и оптические (асинхронные). При акустических колебаниях фазы колебаний соседних молекул близки ($\alpha_1 \approx \alpha_2$) (рис. 3, а), а при оптических – противоположны ($\alpha_1 = -\alpha_2$) (рис. 3, б). Предположим, что и в жидкости оптические моды локально существуют.

Для направленных связей наибольшее их ослабление можно ожидать для оптических колебаний, когда взаимный поворот соседних молекул будет определяться удвоенным углом поворота каждой из них (рис. 3, б). Можно считать, что внешнее силовое поле молекулы (поле, создаваемое соседними молекулами) колеблется при этом асинхронно с молекулой, что ведет к более быстрому угловому изменению сил взаимодействия и условий для колебания. Поэтому представляет интерес рассмотреть также предельный случай соответствующий коллективным колебаниям маятника с удвоением углов для поля сил взаимодействия вида $G_2 = g \cos^{\theta}(2\theta)$ как вероятный вариант коллективных колебаний соседних молекул, создающих при этом эффективное переменное силовое поле на рассматриваемой молекуле.

5. Моделирование вращательных колебаний сферического маятника

Было проведено моделирование колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородных полях тяжести G_1 и G_2 и с $p = 0...10$, $g = 10 \text{ м/с}^2$ для отношений моментов инерции $k = 1,5$ и 3 . Время моделирования в расчетах составляло $20...60 \text{ с}$ при шаге $0,0001 \text{ с}$ и периоде для нижней частоты около 2 с . При шаге моделирования $0,001 \text{ с}$ и более, наблюдался рост амплитуд колебаний с ростом времени моделирования вследствие нелинейности данного процесса. Начальное относительное отклонение маятника составляло $\delta_{y0} = y_0/l = 0,02...0,6$ и $\delta_{x0} = 0$, начальная скорость v_{x0} изменялась вплоть до максимальных значений, при которых траектория выходила за пределы нижней полусферы. С ростом скорости наблюдался срыв колебаний и «уход» маятника за пределы нижней полусферы, что объясняется тем, что в данном поле энергия маятника достигла своего максимального значения. В случае молекулы можно говорить о динамическом разрыве

связи и диффузии молекулы. Отличие данной модели от колебаний обычного сферического маятника ($k=1, n=0$) состоит также в том, что два независимых колебания привязаны к осям X–Y (связанных с соседними молекулами) и потому эллипсов и прецессии их осей по углу со временем для независимых собственных частот колебаний не наблюдается.

При моделировании колебаний в неоднородном поле сил тяжести $G_1=g\cos^n\theta$ вначале было рассмотрено влияние показателя направленности поля n и угла отклонения на период колебаний и эллиптичность траекторий ($e=x_{\text{max}}/y_0=\delta_{x\text{max}}/\delta_{y0}$). Если для отношения $k=1,5$ в однородном поле ($n=0$) были получены эллиптические траектории, то для отношения $k=3$ лишь для показателя направленности поля $n=3$ траектории становились эллиптическими (табл. 1). Эллиптическими считались периодические колебания с полностью совпадающими траекториями (орбитами).

Зависимость относительного изменения периода колебаний одномерного маятника в направленном поле сил вида $G_1=g\cos^n\theta$ с ростом начального угла отклонения для разных величин показателя степени n показана на рис. 4. Виден быстрый рост периода колебаний с ростом угла отклонения и относительного отклонения для разных величин показателя n направленности поля сил.

Для эллиптических орбит начальная скорость $v_{x0}=v_{el}$ и эллиптичность траекторий уменьшаются с ростом показателя направленности поля n (табл. 1). С ростом отношения моментов инерции k траектория становилась более эллиптической и вытянутой в направлении оси X – оси колебаний с более высокой исходной частотой и которая понижается с ростом амплитуды колебаний. Однако полученные средние по времени углы отклонения маятника θ_{cp} были значительно большими средних углов изгибов H – связей в воде [10], хотя моделирование проводилось при малых начальных относительных отклонениях маятника $\delta_{y0}=0,2$ ($\theta_0=11,5^\circ$).

Таблица 1

Параметры эллиптических орбит в зависимости от показателя n

k	n	$v_{el}, \text{ м/с}$	$\delta_{x\text{max}}$	e	T, с	$\theta_{cp}, ^\circ$
1.5	0	2,427	0,810	4,06	2,320	35,7
	2	1,701	0,609	3,06	2,502	26,5
	4	1,394	0,520	2,60	2,612	22,9
	6	1,211	0,466	2,33	2,701	20,8
	8	1,072	0,429	2,15	2,780	19,4
	10	0,990	0,402	2,01	2,856	18,4
3	3	1,810	0,820	4,12	4,164	38,8
	4	1,653	0,770	3,88	4,268	36,2
	6	1,425	0,694	3,46	4,451	32,1
	8	1,264	0,639	3,20	4,601	29,3
	10	1,142	0,595	2,98	4,741	27,4

На рис. 5 показаны X–Y – проекции траекторий сферического маятника в зависимости от величины скорости v_{x0} из начальной точки $\delta_{y0}=0,2$ для $k=1,5$ и $n=8$. С ростом скорости наблюдается переход от независимых двухчастотных колебаний к единому связанным. Прямоугольная плоская область независимых колебаний при малых скоростях (рис. 5, a) при дальнейшем росте скорости начинает деформироваться не только по вертикальной оси Z – горизонтальные стороны области (ось X) становятся вы-

пуклыми, вертикальные (ось Y) – вогнутыми, а углы попарно сближаются. При слиянии углов происходит качественный переход к эллипсоподобным вращениям маятника с одной частотой вокруг его вертикальной оси Z (рис. 5, в–е). Причиной этого является понижение частоты с ростом амплитуды колебаний по оси X (рис. 4) и переход к вращениям вокруг вертикальной оси на одной общей частоте, в отличие от работы [8], где предполагалось, что синхронизация частот обусловлена наличием большой кинетической энергии вращения протонов.

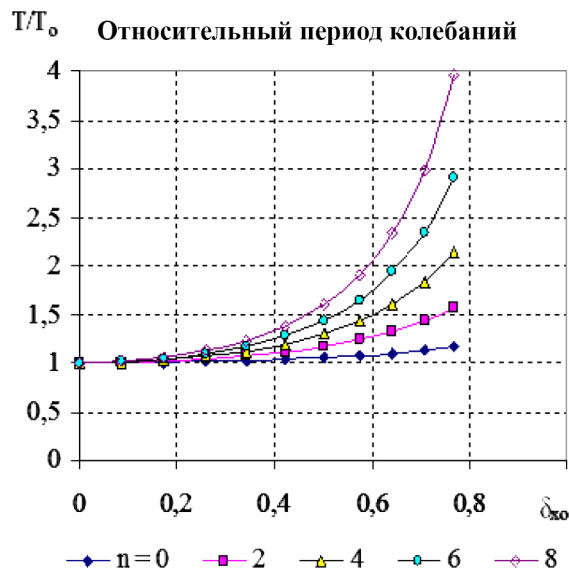


Рис. 4. Период колебаний маятника в направленном поле сил вида $g\cos^n\theta$ от начального относительного отклонения $\delta_x(\theta)$ для разных величин показателя n

Для всех эллипсоподобных траекторий наблюдается прецессия направлений осей эллипсов, как и для обычного сферического маятника, но не в круге, а в некоторых эллиптических областях, оси которых зафиксированы в X–Y – пространстве (рис. 5, в–е). При изменении ориентации осей эллипсов траекторий наблюдается изменения времени совершения периода обращения. При некоторой скорости v_{el} наблюдается полное совпадение не только частоты, но и изменений фазы и амплитуды за полный период колебания. В результате получаем совпадающие замкнутые эллиптические траектории (рис. 5, д, рис. 6, a). Видим, что при скорости $v_{x0}<v_{el}$ траектории (рис. 5, в–г) вписываются в эллипс (рис. 5, д), а при скоростях $v_{x0}>v_{el}$ (рис. 5, е) описываются вокруг него.

В табл. 2 приведены данные параметров эллиптических траекторий ($v_{x0}=v_{el}$) при $n=8$ в зависимости от начального смещения δ_{y0} . С ростом начального смещения δ_{y0} , наблюдается малое изменение начальных скоростей v_{el} , сравнительно малый рост периода обращения T и смещения $\delta_{x\text{max}}$. Однако величины рассчитанных средних углов отклонения θ_{cp} остаются примерно вдвое большими сравнительно с данными для изгибов H – связей в воде, что говорит в пользу невозможности существования эллипсоподобных траекторий вращения протонов молекул моды вокруг осей H – связей.

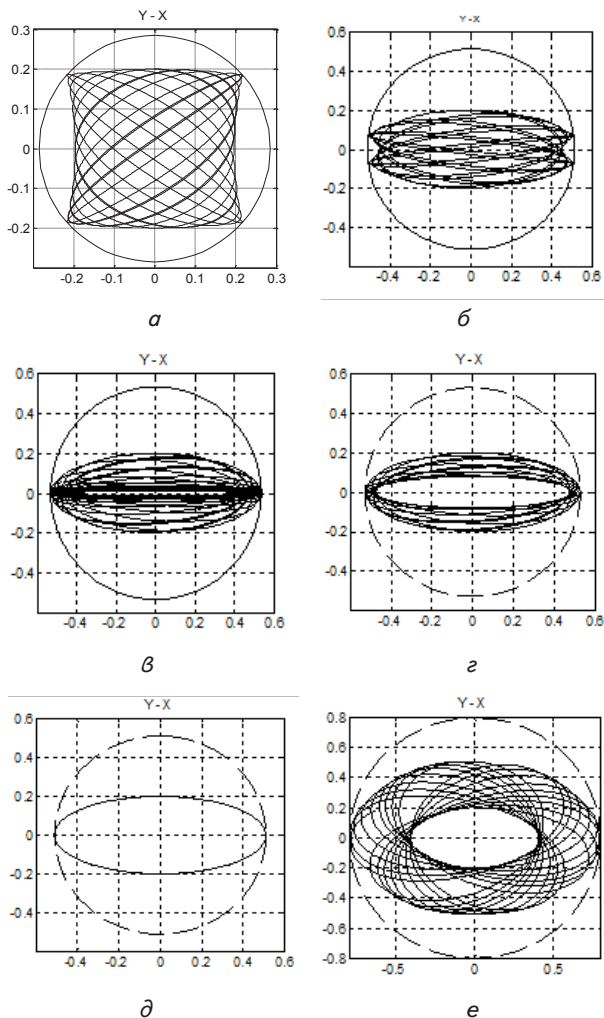


Рис. 5. Проекция траекторий движения двухчастотного сферического маятника в координатах X–Y для k=1,5 и n=8 в зависимости от величин начальных скоростей v_{x0} равных: а – 0,55; б – 0,95; в – 0,979; г – 1,0; д – 1,072; е – 1,26 м/с

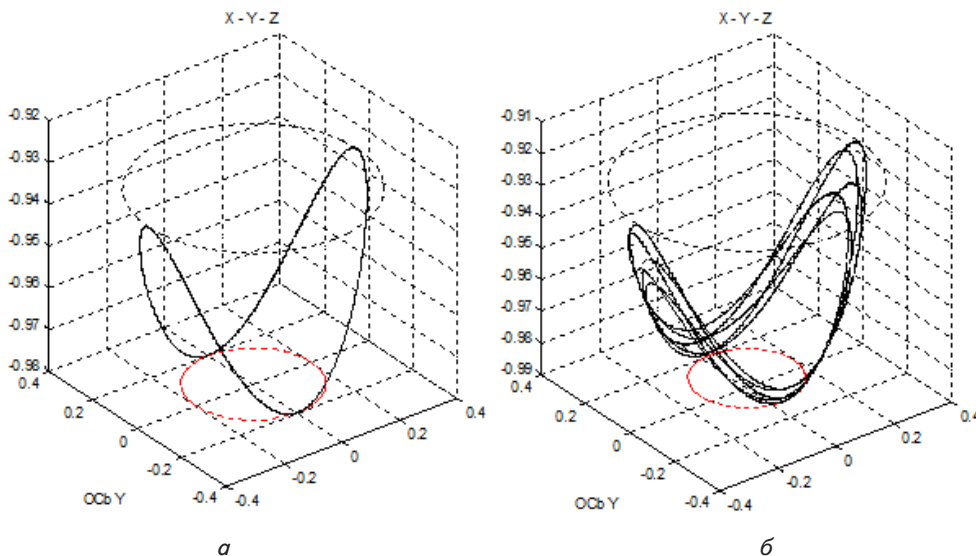


Рис. 6. Объемный вид для эллиптических орбит (а) и эллипсоподобных траекторий (б) двухчастотного сферического маятника

Рассмотрим влияние на движение молекул совместных колебаний соседних молекул, как случай кооперативных колебаний молекул с удвоением углов для направленного поля сил вида $G_2 = g \cos^n(2\theta)$.

В табл. 3 приведены результаты расчетов для случая колебаний в неоднородном поле сил вида G_2 (n=8). Видим, что с ростом смещений δ_{y0} скорость v_{el} начинает уменьшаться, а период колебаний T быстро растет. Это означает, что колебания приближаются к пределу неустойчивости и их срыву при этих смещениях и потому количество точек по смещению δ_{y0} , сравнительно с табл. 2, уменьшилось. Величины эллиптичности траекторий и средних углов отклонения маятника заметно уменьшились. Для отношения моментов инерции k=3 траектории остаются более эллиптическими, чем при k=1,5 и наблюдаются лишь при малых смещениях $\delta_{y0} \leq 0,15$.

Таблица 2

Параметры эллиптических орбит в зависимости от смещений δ_{y0}

k	δ_{y0}	$v_{el}, \text{ м/с}$	$\delta_{x \text{ max}}$	e	T, с	θ_{cp}°
1,5	0,05	1,059	0,399	8,05	2,644	15,6
	0,1	1,061	0,401	4,02	2,652	16,4
	0,15	1,072	0,412	2,74	2,699	17,8
	0,2	1,084	0,429	2,15	2,780	19,4
	0,25	1,095	0,452	1,80	2,902	21,4
	0,3	1,097	0,478	1,60	3,065	23,6
	0,35	1,089	0,508	1,45	3,283	26,0
	0,4	1,066	0,541	1,35	3,567	28,5
3	0,05	1,305	0,626	12,6	4,391	26,9
	0,1	1,299	0,625	6,3	4,392	27,3
	0,15	1,286	0,630	4,46	4,462	28,3
	0,2	1,264	0,639	3,20	4,601	29,3
	0,225	1,249	0,643	2,86	4,697	30,7

Проведенные расчеты показывают, что величина среднего угла отклонения маятника θ_{cp} для варианта, когда все углы при расчетах сил в потенциалах

взаимодействия в неоднородном поле удвоены, хорошо согласуются с данными изгибов N – связей для воды, хотя для k=3 углы θ_{cp} несколько больше, чем величины изгибов N – связей у молекул воды.

Для отношения моментов k=3 становится возможной синхронизация частот также вдоль оси y (табл. 3). При больших смещениях $\delta_{y0} \geq 0,24$ и малых скоростях v_8 реализуется не эллипс, а фигура Лиссажу двойной частоты «восьмерка» и период колебаний T_y по оси y удвоен сравнительно с периодом T_x по оси x. При небольшом

увеличении начального смещения δ_{y0} наблюдается значительное нелинейное возрастание скорости v_8 и смещений $x_{\text{тах}}$ (табл. 3).

Таблица 3

Параметры эллиптических орбит в зависимости от смещения δ_{y0} для варианта моделирования колебаний молекул в поле сил вида $G_2=gc\cos^n(2\theta)$

k	δ_{y0}	v_{el} , м/с	$x_{\text{тах}}$, м	e	T , с	$\theta_{\text{ср}}$, °
1,5	0,05	0,757	0,207	4,14	1,904	8,3
	0,1	0,769	0,221	2,21	2,02	9,8
	0,15	0,770	0,246	1,64	2,25	11,8
	0,2	0,743	0,279	1,39	2,64	14,1
3	0,05	0,937	0,328	6,56	3,171	13,7
	0,1	0,906	0,336	3,36	3,363	14,7
	0,125	0,880	0,354	2,75	3,53	15,4
	δ_{y0}	v_8 , м/с	$x_{\text{тах}}$, м	e_8	T_8 , с	$\theta_{\text{ср}}$, °
	0,24	0,085	0,030	8,0	3,702	9,3
	0,25	0,217	0,081	3,09	3,912	10,2
0,3	0,37	0,191	1,57	5,575	14,4	

Рассмотрим область существования для эллипсоподобных траекторий. Она ограничена снизу минимальной скоростью v_{min} перехода от независимых двухчастотных колебаний к эллипсоподобным на одинаковой частоте. Сверху она ограничена максимальной скоростью v_{max} , при которой происходит разрыв связей, срыв колебаний и выход колебаний маятника из нижней полусферы.

Области существования эллипсоподобных траекторий для колебаний в зависимости от величин начальных скоростей и смещений при $n=8$ в поле сил вида G_1 для отношений $k=1,5$ и 3 показаны на рис. 7, а и для поля сил вида G_2 показаны на рис. 7, б. В обоих случаях, несмотря на различие скоростей, для отношения моментов инерции $k=1,5$ относительный диапазон изменения скоростей составляет $v_{\text{max}}/v_{\text{min}}=1,2...1,35$. Для отношения моментов инерции $k=3$ эти области на порядок меньше и диапазоны изменения скоростей для них значительно сужены – до $v_{\text{max}}/v_{\text{min}}=1,03...1,04$ и менее.

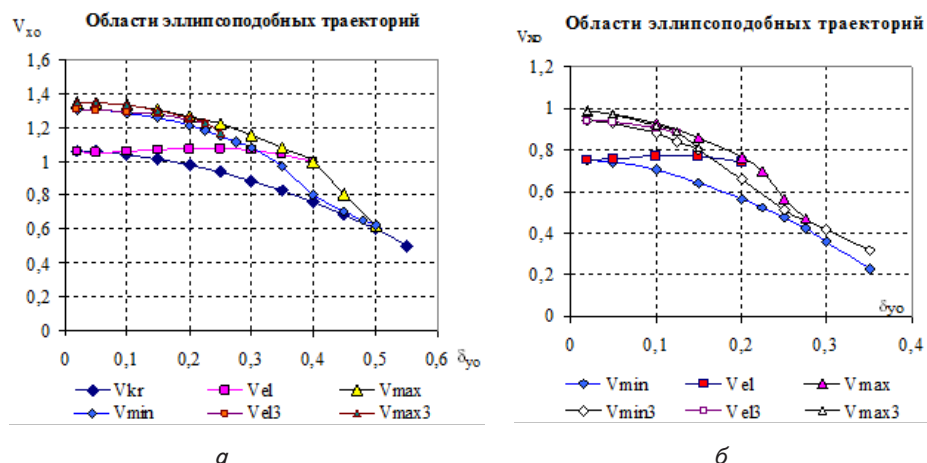


Рис. 7. Области существования эллипсоподобных траекторий в зависимости от начальных скоростей v_x и смещений δ_{y0} для в поле сил вида: а – $gc\cos^n\theta$; б – $gc\cos^n(2\theta)$ – индекс 3 соответствует кривым для отношения $k=3$

Видно, что для эллиптических траекторий скорости v_{el} (рис. 7) изменяются слабо, начинаясь на нижней границе перехода от независимых вращений около v_{min} и заканчиваясь на верхней границе области v_{max} .

При этом, верхние границы v_{max} для обоих отношений $k=1,5$ и 3 практически совпадают. За пределами области существования эллипсоподобных траекторий v_{max} уменьшается и совпадает с границей v_{min} . То есть, область существования эллипсоподобных траекторий как бы проходит выше границы срыва независимых колебаний v_{min} . По ширине (по δ_{y0}) области существования примерно вдвое уже для поля G_2 (рис. 7, б), чем для поля G_1 (рис. 7, а). Изменение условий колебаний приводит к уменьшению скоростей для поля G_2 .

6. Обсуждение результатов моделирования двухчастотного сферического маятника в неоднородных полях сил

Результаты моделирования двухчастотного сферического маятника в неоднородных полях сил показывают, что наилучшее согласие средних отклонений маятника от вертикали с изгибами N – связей наблюдается для показателей неоднородного поля сил $n \geq 6$, а также при наличии кооперативных колебаний молекул.

Вхождение области с $k=3$ в область с $k=1,5$ означает, что в ней возможно взаимопревращение мод. Однако для этого необходимо получение одним из протонов большого импульса, изменяющим скорость и направление его вращения на противоположные, при сохранении общей вращательной энергии обоих протонов.

В данных расчетах рассмотрен идеализированный вариант полностью синхронизированных колебаний соседних молекул, приводящий к удвоению углов для сил взаимодействия (поле G_2). В реальности это может реализоваться в случае сильно взаимодействующих соседних молекул, которые входят в один кластер связанных соседних молекул [5, 11] и совершают синхронные колебания. Для остальных "независимых" соседей будут наблюдаться различия по частотам, фазам, расстояниям, а потому и углы θ , входящие в расчеты сил взаимодействия, будут меняться. Вследствие этого

можно ожидать, что средняя эллиптичность траекторий и средние углы изгиба этих связей будут возрастать. Учет вкладов электростатического и других взаимодействий также может уменьшить величину показателя n и увеличить углы изгиба связей.

Вопрос о правомерности удвоения углов при расчете взаимодействий при наличии кооперативных колебаний усложняется также проблемой наличия направленности связей и величиной показателя этой направленности по углу для разных механизмов межмолекулярного взаимодействия. Так для электростатического взаимодействия

высокой направленности сил не будет, оценка направленности для него дает $n \approx 2$. Проблемой при этом является также правильный учет наличия двух отрицательных локальных зарядов орбиталей атомов кислорода,

их величины и положения как точечных зарядов, что ведет к большому числу моделей точечных зарядов для воды [12].

Немалой проблемой моделирования является отсутствие модели учета обменного и дисперсионного взаимодействий для димера воды и их цепочек. Имеющиеся в литературе оценки обменного взаимодействия от радиуса взаимодействия как показателя $n=4...7$ достаточно грубы, что может быть связано с расчетами для разных орбиталей молекул (s, p, d). При использовании потенциала Ленарда–Джонса неоднородность поля в нем ($n=6$) зависит также от углов и расстояний, а потому учитывается автоматически. Возможно, что оценка направленности сил связи при компьютерном моделировании степенью $n=6$ дает близкое к среднему значение для характеристики поля сил в воде.

Было проведено моделирование колебаний сферического маятника для смешанного поля сил. Для простоты считаем, что вклады электростатического и обменного взаимодействий одинаковы. Тогда смешанное неоднородное поле тяжести задаем в виде $G_{cm}=g(\cos^8\theta + \cos^2\theta)/2$. Были построены диаграммы областей существования, которые сходны с диаграммами на рис. 7, но имеют до 1,5 раз большую площадь и лишь для поля G_1 и $k=1,5$ относительный диапазон скоростей выросла значительно – до $v_{max}/v_{min}=1,55$.

Коллективные оптические колебания в поле сил G_2 в чистом виде, видимо, маловероятны вследствие сильного ослабления сил связи для них в воде при одновременной необходимости синхронизации колебаний. Однако, для несовпадающих частот колебаний ω_1 и ω_2 соседних молекул (рис. 3) величины взаимных углов по θ будут меняться от 0 до 2α . При этом вблизи угла 2α скорость вращения возрастает, и основное время колебания будет приходиться на меньшие углы θ и скорости. Это видимо, будет сопровождаться дополнительным ослаблением сил взаимодействия и может способствовать общему увеличению углов изгибов Н – связей.

Переходы между модами колебаний видимо будут обусловлены резкими изменениями импульсов протонов вследствие взаимодействия с соседями. Вследствие жесткости конструкции молекула будет стремиться колебаться с одной модой. Однако из-за постоянных внешних воздействий моды колебаний протонов всегда могут несколько изменяться. Возможно, что для устойчивости кластера необходимо, чтобы колебания молекул в нем были максимально синхронизированы и чтобы большинство его молекул имели одну моду колебаний. Однако этот вопрос требует дополнительного анализа.

При реальном тепловом движении молекул их скорости будут изменяться в широком интервале значений. Поэтому эллиптические траектории молекул, соответствующие определенной скорости и энергии, маловероятны, а эллипсоподобные траектории (рис. 5, z, e) будут более вероятными.

Однако относительно малые области существования эллипсоподобных траекторий маятника по кинетической энергии и близость их к точке разрыва связи (и, соответственно, к критической температуре) не свидетельствуют в пользу возможности их существования для молекул воды вблизи точки плавления. Полученные значения углов отклонения маятника также ближе к углам изгиба Н – связей в воде при высоких температурах. Поэтому, скорее всего, наиболее вероятной для молекул воды является возможность существования у них независимых вращательных колебаний.

Несмотря на довольно упрощенную и статичную (относительно влияния извне) модель двухчастотного сферического маятника для колебаний молекул воды, полную синхронизацию кооперативных колебаний, результаты расчетов и общие выводы в работе можно считать достаточно надежными для их применения к вращательным колебаниям молекул жидкой воды. Дальнейшее моделирование данных колебаний имеет смысл проводить после уточнения параметров направленности сил межмолекулярного взаимодействия.

7. Выводы

1. Создана модель колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородном поле сил и компьютерная программа для ее расчета.

2. Установлено, что наилучшее согласие средних углов отклонения маятника от вертикали с изгибами Н – связей наблюдается для показателей неоднородного поля сил $n \geq 6$, а также при наличии кооперативных колебаний.

3. На основе анализа двухчастотных колебаний установлено, что для появления эллипсоподобных вращений протонов молекул воды вокруг их осей Н – связей необходимыми условиями являются:

- наличие сильно неоднородных по углу направленных взаимодействий между молекулами, что ведет к изменению частот колебаний и позволяет уже для малых углов изгибов Н – связей синхронизировать ранее независимые собственные частоты колебаний;
- наличие кооперативных колебаний соседних молекул, приводящих к усилению направленности сил взаимодействий.

Литература

1. Антонченко, В. Я. Основы физики воды [Текст] / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. – К.: Наук. Думка, 1991. – 672 с.
2. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман; пер. с англ. – Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – 280 с.
3. Маленков, Г. Г. Структура и динамика жидкой воды [Текст] / Г. Г. Маленков // ЖСХ. – 2006. – Т. 47. – С. 5–35.
4. Kumar, P. Molecular dynamics study of orientational cooperativity in water [Text] / P. Kumar, G. Franzese, S. V. Buldyrev, H. E. Stanley // Physical Review E. – 2006. – Vol. 73, Issue 4. – P. 041505. doi: 10.1103/physreve.73.041505
5. Voloshin, V. P. Collective motions in computer models of water. large-scale and long-time correlations [Text] / V. P. Voloshin, G. G. Malenkov, Yu. I. Naberukhin // Journal of Structural Chemistry. – 2013. – Vol. 54, Issue S2. – P. S233–S251. doi: 10.1134/s0022476613080052

6. Malenkov, G. G. Collective Effects in Molecular Motions in Liquids [Text] / G. G. Malenkov, Yu. I. Naberukhin, V. P. Voloshin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2012. – Vol. 86, Issue 9. – P. 1378–1384. doi: 10.1134/s003602441209004x
7. Малафаєв, М. Т. Обертання молекул води як рух сферичного маятника в неоднорідному полі сил [Текст] / М. Т. Малафаєв // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі: Зб. наук. праць. – 2014. – Вип. 1 (19). – С. 291–299.
8. Малафаєв, Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде [Текст] / Н. Т. Малафаєв // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 4, № 8 (52). – С. 48–58. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>
9. Берсукер, И. Б. Эффект Яна – Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии [Текст] / И. Б. Берсукер; пер. с англ. – М. : Наука, 1987. – 344 с.
10. Sceats, M. G. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration [Text] / M. G. Sceats, S. A. Rice // The Journal of Chemical Physics. – 1980. – Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560
11. Малафаєв, М. Т. Кластери у воді [Текст] / М. Т. Малафаєв, Ж. В. Воронцова // Вісник НТУ «ХПІ», Зб. наук. праць. Тематичний вип. «Нові рішення в сучасних технологіях». – 2011. – № 43. – С. 3–7.
12. Chaplin, M. Water models [Electronic resource] / Available at: <http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html> – 10.01.2012 г. – Загл. с экрана.