

## ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

УДК 539.196; 531.53

DOI: 10.15587/2313-8416.2019.170742

## АНАЛИЗ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА ДВУХЧАСТОТНЫХ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ

© Н. Т. Малафаев

*Рассмотрены вращательные колебания молекулы воды с помощью модели двухчастотного физического маятника и показано, что тип его потенциала правильно описывать как тороидальный. Показано, что эллиптичность тороидального потенциала в неоднородном поле сил с ростом показателя степени  $n$  уменьшается быстрее, чем для эллипсоидального, однако оба потенциала становятся близкими. Уменьшение эллиптичности тороидального потенциала в этом поле может вести к расширению области существования эллипсоподобных колебаний двухчастотного маятника в сторону его меньших скоростей*

**Ключевые слова:** молекула воды, двухчастотный маятник, неоднородное поле сил, тороидальный потенциал

**1. Введение**

Вода и ее свойства [1, 2] имеют громадное значение для жизни людей. Молекулы воды в жидкой фазе находятся в конденсированном состоянии и совершают разнообразные колебания вблизи своих положений равновесия. Малая величина коэффициента диффузии говорит о малости числа молекул, которые разорвали связи и перемещаются на новые позиции. Поэтому большинство молекул совершают достаточно длительные колебания около положений равновесия в минимумах своего энергетического потенциала до нового изменения своих соседей. Однако энергетический потенциал таких колебаний и его тип не был рассмотрен, чему посвящена данная работа.

**2. Литературный обзор**

Влияние колебаний атомов и молекул на фазовое состояние веществ рассматривается в теории эффекта Яна-Теллера [3]. В ней выделяются из хаоса колебаний те моды, которые отвечают за переходы в новое фазовое состояние. В [4] показано, что наиболее важными из них для воды при ее плавлении являются вращательные (либрационные) колебания, приводящие к появлению коллективизированных незатухающих вращательных колебаний молекул и к изогнутым водородным связям в жидкой фазе воды. Молекула воды имеет три момента инерции и, соответственно, три вращательные частоты. Для более простой модели колебаний молекулы была разработана модель двухчастотного маятника [5], заменяющая реальный двухчастотный физический маятник двухчастотным математическим. Показано, что при малых амплитудах ко-

лебаний совершаются двухчастотные колебания, а при больших – одночастотные прецессирующие эллипсоподобные колебания маятника. Данный маятник совершает свободные колебания. Это позволяет вследствие отсутствия возмущений потенциала увидеть общую картину колебаний. В отличие от метода молекулярной динамики [1, 6], когда в хаосе смещений всех молекул трудно рассмотреть вращательные колебания и их особенности, тем более, что такая задача недооценивалась и не ставилась.

Механическая модель двухчастотного маятника описана в [7]. Однако в этой работе не рассматривались его энергетический потенциал и взаимосвязь колебаний по осям, считая их независимыми. Часто потенциал молекул рассматривается лишь в общем виде без взаимосвязи колебаний между собой и конкретных расчетов траекторий колебаний атомов в молекуле [1, 2].

Задача о потенциале гравитирующего однородного кругового тора обсуждается в [8]. Используя стандартные полные эллиптические интегралы получен пространственный гравитационный потенциал тора в произвольной точке и найдено семейство эквипотенциалей. Хотя в этой задаче присутствуют две точечные массы, в ней рассмотрены колебания относительно оси, перпендикулярной исследуемой, и не рассмотрен случай неоднородного поля сил.

В [9] рассмотрен электрический тороидальный потенциал ловушек в масс-спектрометре. Однако характер движения частиц в нем отличен от исследуемого – аксиальный, вдоль оси тора и не ограничен по энергии.

Ряд работ по двухчастотным колебаниям посвящен различным механическим или другим поглотителям вибраций. В [10] представлены результаты экспериментальных и аналитических исследований вибрационно-маятникового поглотителя. Показано, что наилучшее поглощение энергии колебаний происходит вблизи регулируемых резонансных частот системы.

Влияние направленного межмолекулярного неоднородного поля сил (НПС), задаваемого как  $F_{НПС} = F \cos^n \theta$ , на величину силы, прецессию и потенциал сферического маятника, рассмотрено в [11]. С ростом показателя НПС  $n$  и отклонений маятника от равновесия (угла изгиба связей) наблюдается уменьшение сил, сужение потенциала и понижение частот колебаний, что объясняет понижение либрационных частот колебаний в воде с нагревом. Потенциал сферического маятника является симметричным и одночастотным, и потому не годится для описания двухчастотных колебаний.

Полный анализ двухчастотных колебаний молекул воды требует правильного описания их энергетических потенциалов. Этот потенциал должен быть анизотропным и обеспечить наличие двух частот колебаний, связанных с отличием моментов инерции молекулы по осям ( $k = I_x/I_y$ , для воды  $k=1,5$  или  $3$  [5]). Это ведет к различной кривизне потенциала по осям  $Y$  и  $X$  около точки его равновесия и появлению эллиптичности сечений постоянного уровня потенциала. Возникает вопрос и о поведении потенциала с ростом отклонений маятника. При наличии НПС [5] потенциалы становятся направленными вдоль осей связи и значительно сужаются по углу. В результате становятся возможными разрывы связей при относительных отклонениях  $\delta > 0,5 \dots 0,6$  или углах отклонения  $\theta > 30^\circ$  [2, 6]. Для НПС был определен оптимальный по таким разрывам связи степенной показатель, равный  $n=8$  [5]. Также наличие НПС благоприятствует появлению эллипсоподобных колебаний маятника.

В методе молекулярной динамики [1, 6] атом – атомные потенциалы взаимодействия [12] являются аксиальносимметричными и отвечают лишь за трансляционные колебания. Несимметричность потенциалов возникает лишь при учете мультипольных взаимодействий от дополнительных соседних молекул (димеры [13]) и для неплоских моделей молекул воды. Вращательные колебания и их потенциалы часто игнорируются и не анализируются.

В модели двухчастотного физического маятника имеем для него различные эффективные длины по осям колебаний. Это связано с тем, что по оси  $X$  эффективная длина равна длине маятника, а его движение по оси  $Y$  соответствует движению центра тяжести двух разнесенных на угол  $\theta_0$  относительно точки подвеса масс двухчастотного маятника, а также имеющего меньшую эффективную длину [5]. Поэтому нужно математически правильно описать этот потенциал, причем как вращательный. Неправильное описание потенциала двухчастотного маятника может вести к неверному расчету траекторий маятника, а также к невыполнению для него законов сохранения.

### 3. Цель и задачи исследования

Цель работы – определение возможного типа вращательного потенциала двухчастотного маятника как потенциала вращательных колебаний молекулы воды и определение особенностей этих колебаний.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Рассмотрение возможных типов потенциала двухчастотного маятника.
2. Выбор «физически» правильного типа потенциала двухчастотного маятника.
3. Рассмотрение особенностей тороидального потенциала, сравнительно с эллипсоидальным, в том числе, их особенностей в НПС.

### 4. Модели потенциала двухчастотного маятника и их обсуждение

Моделирование колебаний двухчастотного маятника как модели вращательных колебаний одиночной молекулы проводится в пакете MatLab. Постоянная во времени величина потенциала означает, что рассматривается осредненный во времени потенциал при малых возмущениях его вследствие тепловых трансляционных и вращательных колебаний соседних молекул. Это более близко к состоянию молекул вблизи точки плавления, когда энергии колебаний молекул малы относительно величины его потенциала в минимуме.

Рассмотрим возможные типы потенциала двухчастотного маятника. Для общей точки подвеса эффективных длин двухчастотного маятника не будет наблюдаться общего минимума потенциала. Для эллиптического потенциала выполняется постоянство эллиптичности для всех линий постоянного уровня потенциала, однако не выполняется постоянство эффективной длины маятника по оси  $Y$ . И, соответственно, будут неверно меняться его силы и частоты с ростом угла отклонения от равновесия  $\theta$ .

Величину эллиптичности  $e$  сечения потенциала по оси  $Z$  находим как  $e = a/b$ , где  $a, b$  – размеры эллипса сечения по осям  $X$  и  $Y$  ( $a > b$ ) и, которая характеризует различие частот в минимуме потенциала

$$\text{как: } \frac{\omega_y}{\omega_x} = \sqrt{e}.$$

Поэтому для двух эффективных длин двухчастотного маятника их точки подвеса должны быть на разной высоте с общим минимумом потенциала, аналогично механической модели двухчастотного маятника [6]. Данный потенциал является тороидальным и его можно описать параметрически: углами отклонения  $\alpha$  и  $\beta$  по осям  $X$  и  $Y$ , соответственно:

$$\begin{cases} x = (\Delta R + R \cdot \cos \beta) \sin \alpha, \\ y = R \sin \beta, \\ z = (\Delta R + R \cdot \cos \beta) \cos \alpha, \end{cases}$$

где  $l_x = 1$  м,  $l_y = 1/\sqrt{k} = R$  м,  $\Delta R = 1 - R$  м.

Потенциал маятника пропорционален координате  $z$  и равен:

$$U=U_0 z,$$

где  $U_0$  – величина потенциала в его минимуме (здесь взято  $U_0=-1$  Дж и  $k=3$ ).

Поверхность потенциала имеет форму тора, хотя для молекулы воды закрытым – без дырки внутри ( $l_x/l_y=\sqrt{k} < 2$ ). Его ось расположена горизонтально – по оси  $Y$ . На рис. 1, а показана нижняя часть потенциала – ниже точки подвеса. На высоте  $h=R$  от минимума потенциал имеет наибольшую ширину по оси  $Y$ , а затем с ростом высоты сужается. Это говорит о том, что скатывающие силы по оси  $Y$  как бы изменяют знак, но для вращательного движения такой проблемы нет. Линии постоянного уровня – сечений потенциала плоскостями  $XU$  вблизи минимума имеют форму эллипсов (рис. 1, б), а с ростом высоты  $h$  линии сгущаются. Величины эллиптичности для эллипсов рассчитаны по максимальным отклонениям потенциала маятника вдоль осей  $X$  и  $Y$  как  $e=a/b$ . При больших высотах ( $h>R$ ) линии уровня являются кривыми 4-го порядка и их эллиптичность становится формальным параметром.

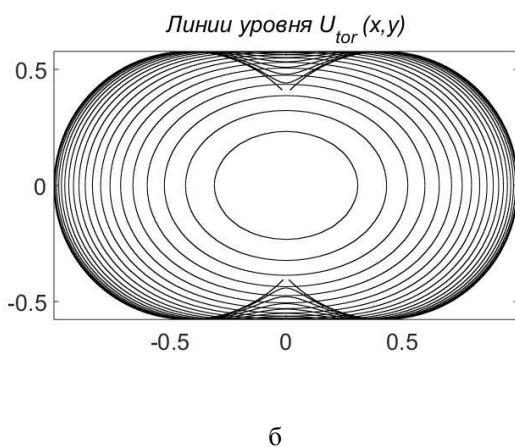
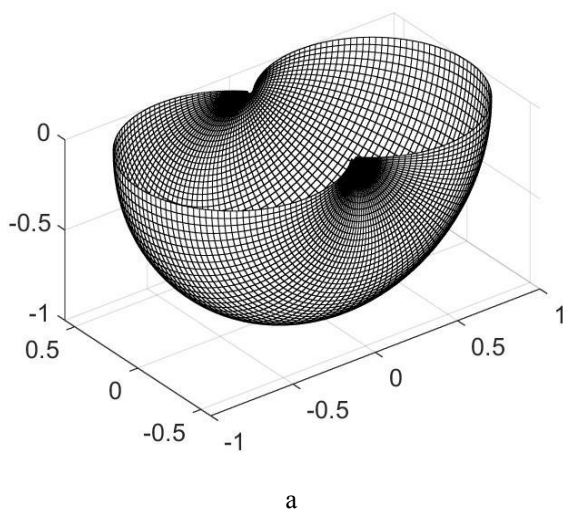


Рис. 1. Тороидальный потенциал двухчастотных колебаний маятника для отношения моментов инерции  $k=3$  в однородном поле сил ( $n=0$ ,  $U_0=-1$ ): а – вид потенциала; б – линии постоянного уровня потенциала

На рис. 2, а показано вид тороидального потенциала в НПС, а на рис. 2, б – показаны линии постоянного уровня этого потенциала. Видим, что там, где в однородном поле сил на высотах больших  $R$  (рис. 1) скатывающие силы по оси  $Y$  являются отрицательными, в НПС величины потенциалов в этих областях малы, а силы становятся пренебрежимо малыми. Видим существенную направленность потенциала вдоль оси  $Z$  (оси связи молекулы) в НПС и сгущения линий уровня этого потенциала для малых и средних отклонений и уменьшение эллиптичности, сравнительно с рис. 1, б. Вследствие наличия НПС потенциальная энергия становится малой для относительных отклонений от равновесия  $\delta > 0,5$  и видим расширение между линиями уровня потенциала по оси  $X$  при уменьшении отклонений по оси  $Y$ .

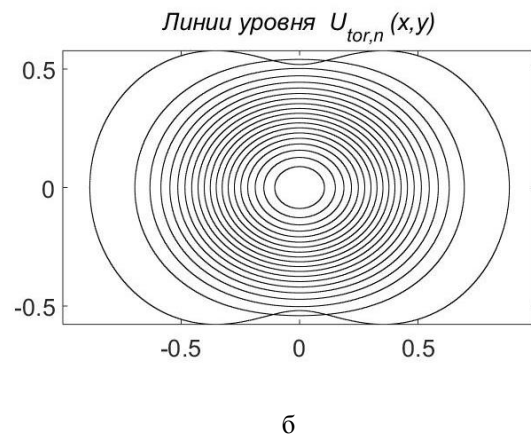
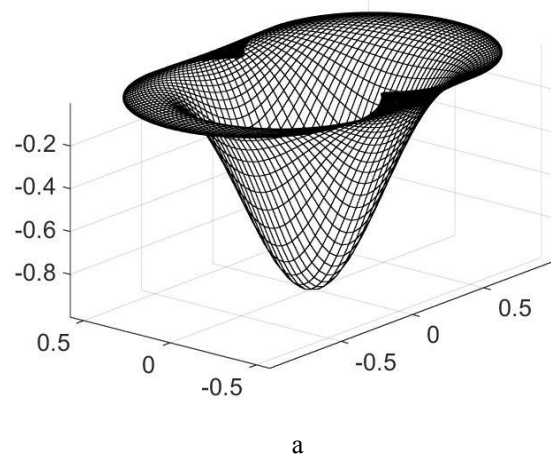


Рис. 2. Тороидальный потенциал маятника для отношения моментов инерции  $k=3$  в НПС ( $n=8$ ): а – вид потенциала; б – уровни постоянного потенциала

На рис. 3, а показаны зависимости эллиптичности уровней тороидального потенциала от высоты  $h=1-z$  для величин степенного показателя  $n=0, 2$  и  $8$ . Видим, что эллиптичность растет с высотой  $h$  и уменьшается с ростом степенного показателя  $n$ , что согласуется с рис. 2, б. Уменьшение эллиптичности связано с уменьшением угла  $\theta$  и его косинуса по оси  $Y$  сравнительно с осью  $X$  в НПС с  $n=8$  для линий постоянного уровня потенциала. Уменьшение эллип-

тичности для тороидального потенциала в НПС с ростом его степенного показателя  $n$  будет вести к сближению частот колебаний по осям.

Для сравнения рассмотрено зависимости эллиптичности для линий постоянных уровней для эллипсоидального потенциала в НПС для тех же степенных показателей  $n$  и отношения моментов инерции  $k=3$  (рис. 3, б). Видим уменьшение эллиптичности в НПС с ростом степенного показателя  $n$ , аналогично рис. 3, а. Однако величины эллиптичности для эллипсоида большие для заданных  $n$ , чем для тора, хотя с высотой меняются медленнее: при  $n=8$  в интервалах высот  $0 \leq h \leq 0,5$  м  $e_{el8} = 1,108 \pm 0,007$  и  $e_{tor8} = 1,056 \pm 0,021$  для эллипсоида и тора, соответственно. В однородном поле сил ( $n=0$ ) для эллипсоида она остается постоянной ( $e_{el0} = \sqrt{k} = 1,732$ ), тогда как для тора для малых высот ( $h \leq 0,5$  м) она уменьшается. При высотах  $h > R$  дополнительный рост эллиптичности для тора связан с отрицательным загибом его поверхности по оси  $Y$  и физического смысла не имеет (рис. 1, б).

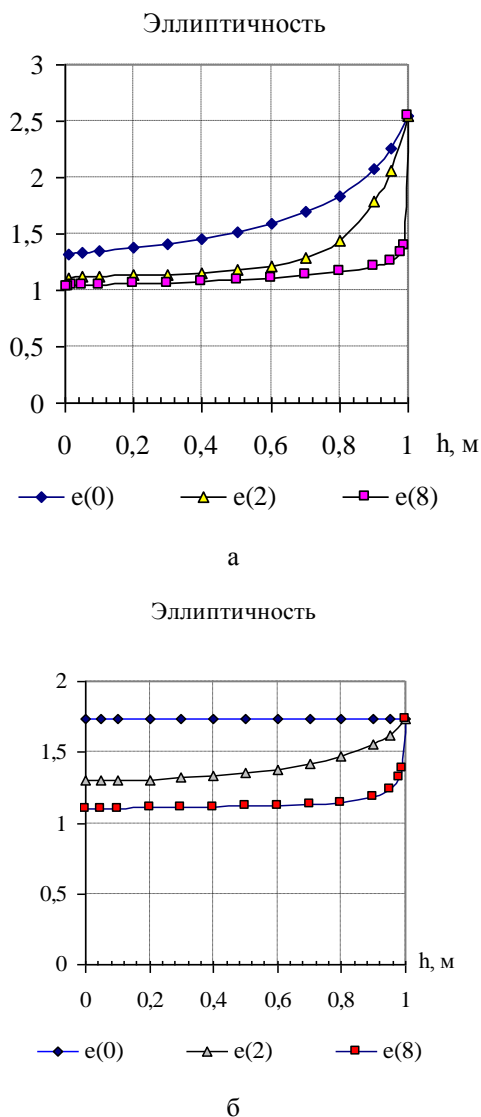


Рис. 3. Зависимость эллиптичности уровней потенциалов от высот  $h$  при отношении моментов инерции  $k=3$  для степенных показателей НПС  $n=0, 2$  и  $8$  для: а – тороидального и б – эллипсоидального потенциалов

На рис. 4 показано зависимости сечений  $Z(S)$  тороидального ( $T$ ) и эллипсоидального ( $E$ ) потенциалов по их осям  $S=X, Y$  для отношения моментов инерции  $k=3$ , где обозначение  $ZSn$  соответствует сечениям потенциала вдоль осей  $Z$  и  $S$  для показателей НПС  $n=0$  или  $8$ . Видим, что в однородном поле сил ( $n=0$ ) сечения представляют отрезки дуг окружностей или эллипсов. Однако в НПС ( $n=8$ ) потенциалы уменьшаются по координате  $Z$  и анизотропно сужаются по углу  $\theta$ , эллиптичность их также уменьшается, что видно по округлению эллипсов (рис. 1, б, рис. 2, б). Вследствие ослабления сил взаимодействий с ростом угла  $\theta$  наибольшая ширина потенциала по оси  $Y$  в НПС ( $n=8$ ) достигается при  $z=-0,0063$ , тогда как при  $n=0$  – при  $z=-0,4226$ .

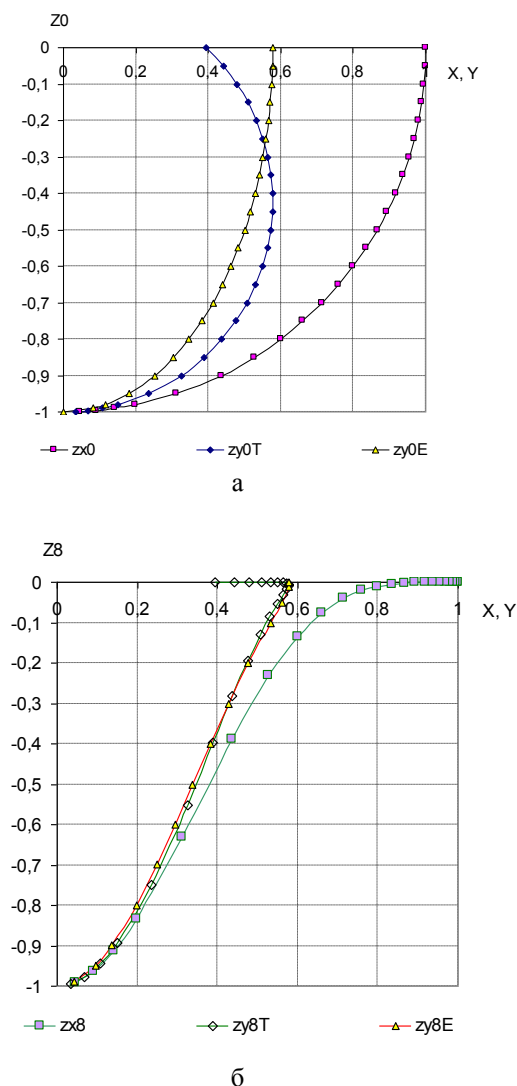


Рис. 4. Сечения тороидального и эллипсоидального потенциалов по оси  $Z$  вдоль осей  $X$  и  $Y$  для отношения моментов инерции  $k=3$  для степенных показателей: а – в однородном поле сил ( $n=0$ ); б – в НПС с  $n=8$

Видим, что в НПС область отрицательных сил ничтожна даже для статической модели потенциала, тогда как разрывы связей вследствие колебаний молекул в воде весьма вероятны при относительных смещениях  $\delta > 0,5$  [2, 6]. Эти графики численно подтверждает описания тороидальных потенциалов к рис. 1, 2.

### 5. Результаты исследований и их обсуждение

Видим, что зависимости потенциалов (рис. 4) и действующих сил вдоль оси  $X$  совпадают для обоих потенциалов. Потенциалы вдоль оси  $Y$  в однородном поле сил ( $n=0$ ) значительно отличаются (рис. 4, а). Однако для случая НПС ( $n=8$ ) потенциалы вдоль  $Y$  (рис. 4, б) и эллиптичности сечений (рис. 3) обоих потенциалов по этой оси (для координаты  $Z_8 < -0,01$  м) различаются в пределах  $\pm(2...3)\%$ . Для критического относительного смещения  $\delta \approx 0,5$  [2, 6] имеем  $Z_8 \approx -0,143$  м по оси  $Y$  и  $Z_8 \approx -0,274$  м по оси  $X$ .

Это также может говорить о большей устойчивости колебаний молекул воды вдоль оси  $X$  даже при учете колебаний соседних молекул. Отсюда также можно оценить величину критического потенциала и энергию возмущений при разрыве связей молекулы воды как:

$$E_{кр} \approx -U_{кр} \approx Z_{кр} \cdot g^* \approx (0,1...0,14) \cdot g^*.$$

Таким образом, если в однородном поле сил тороидальный и эллипсоидальный потенциалы значительно различаются (рис. 4), то в НПС оба потенциала становятся близкими, а потому результаты расчетов траекторий колебаний двухчастотного маятника для них также будут близкими. Поэтому расчеты в [5] и последующих работах, проведенные для эллипсоидального потенциала, не приведут к качественным отличиям с расчетами для «правильного» тороидального потенциала, а лишь к малым количественным отличиям траекторий колебаний двухчастотного маятника и его динамических параметров.

Большая величина эллиптичности для эллипсоидального потенциала сравнительно с тороидальным

связана с более медленным уменьшением угла  $\theta$ , его косинуса и уменьшения потенциала в направлении оси  $Y$  с ростом высоты  $h$ . Большее уменьшение эллиптичности для тороидального потенциала в НПС сравнительно с эллипсоидальным может привести к большему сближению частот малых колебаний по осям, и к увеличению области существования одночастотных, прецессирующих, эллипсоподобных колебаний двухчастотного маятника в сторону его малых скоростей.

Полученные результаты для модели двухчастотного маятника могут быть применимы, как первое приближение, для описания вращательного потенциала молекул воды и ее вращательных колебаний для его стационарного случая – отсутствия либо малости внешних возмущений потенциала молекул.

### 6. Выводы

1. Рассмотрены возможные типы потенциала двухчастотного физического маятника. Показано, что его потенциал вращательных колебаний правильно описывать с помощью тороидального потенциала.

2. Показано, что в неоднородном поле межмолекулярных сил с ростом показателя степени  $n$  эллиптичность тороидального потенциала уменьшается быстрее, чем эллипсоидального. Так как в НПС оба потенциала становятся близкими, это должно приводить в расчетах к близким по величинам траекторий и всех параметров двухчастотного маятника.

3. Определено, что большее уменьшение эллиптичности тороидального потенциала в НПС может вести к расширению области существования эллипсоподобных колебаний двухчастотного маятника в сторону его малых скоростей.

### Литература

1. Антонченко В. Я., Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды. Киев: Наукова Думка, 1991. 672 с.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Ленинград: Гидрометеониздат, 1975. 280 с.
3. Берсукер И. Б. Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. Москва: Наука, 1987. 344 с.
4. Малафаев Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. Т. 52, № 4 (8). С. 48–58. URL: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>
5. Малафаев Н. Т., Погожих Н. И. Моделирование вращательных колебаний молекул воды // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2015. Т. 2, № 5 (74). С. 27–35. doi: <http://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.40569>
6. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. С. 5–35. doi: <http://doi.org/10.1007/s10947-006-0375-8>
7. Зельдович Б. Я., Суало М. Дж. Двухчастотный маятник на вращающейся платформе: моделирование оптических явлений // Успехи физических наук. 2004. Т. 174, № 12. С. 1337–1354. doi: <http://doi.org/10.3367/ufnr.0174.200412e.1337>
8. Пространственный потенциал однородного кругового тора через эквигравитирующие элементы / Кондратьев Б. П., Дубровский А. С., Трубицына Н. Г., Мухаметшина Э. Ш. // Журнал технической физики. 2008. Т. 78, № 7. С. 132–135.
9. Radiofrequency trapping of ions in a pure toroidal potential distribution / Higgs J. M., Petersen B. V., Lammert S. A., Warnick K. F., Austin D. E. // International Journal of Mass Spectrometry. 2016. Vol. 395. P. 20–26. doi: <http://doi.org/10.1016/j.ijms.2015.11.009>
10. Wu S.-T., Chen Y.-R., Wang S.-S. Two-degree-of-freedom rotational-pendulum vibration absorbers // Journal of Sound and Vibration. 2011. Vol. 330, Issue 6. P. 1052–1064. doi: <http://doi.org/10.1016/j.jsv.2010.09.028>
11. Малафаев Н. Т. Вращательные колебания молекул воды как колебания сферического маятника в неоднородном поле сил // ScienceRise. 2016. Т. 2, № 2 (19). С. 62–69. doi: <http://doi.org/10.15587/2313-8416.2016.60587>
12. Water Models. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/models.html>
13. Makhlaichuk P. V., Malomuzh M. P., Zhyganiuk I. V. Dimerization of water molecules modeling of the attractive part of the interparticle potential in the multipole approximation // Ukrainian Journal of Physics. 2013. Vol. 58, Issue 3. P. 278–288. doi: <http://doi.org/10.15407/ujpe58.03.0278>

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук Погожих М. І.  
Дата надходження рукопису 10.06.2019*

**Малафасв Микола Тимофійович**, кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі, вул. Клочківська, 333, м. Харків, Україна, 61051  
E-mail: [mnt949@gmail.com](mailto:mnt949@gmail.com)