

УДК 531.53: 539.194

DOI: 10.15587/2313-8416.2016.60587

## ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ КОЛЕБАНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ КАК КОЛЕБАНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО МАЯТНИКА В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ СИЛ

© Н. Т. Малафаев

*Проведены расчеты и проанализированы особенности колебаний молекул на примере сферического маятника в неоднородном поле сил притяжения. Показано, что с ростом степени неоднородности поля и отклонений маятника силы и частоты вращательных колебаний уменьшаются. Показано, что углы прецессии для малых колебаний сферического маятника пропорциональны площади эллипса и зависят от его неоднородности*

**Ключевые слова:** межмолекулярные взаимодействия, неоднородное поле сил, вращательные колебания, молекула воды, сферический маятник

*Characteristics of the oscillations of molecules on the example of spherical pendulum in an inhomogeneous field of force of attraction are calculated and analyzed. It is shown that with increasing degree of inhomogeneity of the field and deviations of the pendulum force and frequency of the rotational vibrations are reduced. It is shown that the angles of precession for small oscillations of the spherical pendulum is proportional to the area of the ellipse and depend on its heterogeneity*

**Keywords:** intermolecular interactions, inhomogeneous field of forces, rotational oscillations, water molecule, spherical pendulum

### 1. Введение

Вода является самой распространенной жидкостью, однако ее уникальные свойства [1] до сих пор до конца не разгаданы. Свойства вещества зависят от взаимодействий между его атомами и молекулами, от имеющихся у него колебательных спектров, числа колебательных мод, что рассматривается в рамках теории эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ) [2]. Основные особенности воды обусловлены наличием либрационных (вращательных) колебаний ее молекул [3], ведущим к изгибам водородных связей ( $H$  – связей) в ней. Вследствие этих изгибов межмолекулярные силы значительно уменьшаются и вращательные колебания протонов молекул около осей  $H$  – связей проходят в неоднородном силовом поле. Это ведет к изменению динамики изгибов  $H$  – связей молекул воды и ее свойств с нагревом и требует оценки влияния этой неоднородности.

### 2. Анализ последних исследований и публикаций

В настоящее время имеется большое количество работ и обзоров компьютерного эксперимента для молекул воды методом молекулярной динамики [4, 5]. Однако в них рассматриваются параметры системы молекул, усредненные за времена более длительные, чем время одного колебания молекулы и не анализируется собственное движение атомов молекулы воды в течение периода колебаний либо прово-

дится осреднение параметров движение с помощью квантовой статистики [6]. Это не позволяет правильно учесть взаимодействия между молекулами, получить траектории вращательных колебаний молекул воды и ее протонов, проанализировать динамику изгибов  $H$  – связей и их влияние на свойства воды.

В работе [3], исходя из теории ЭЯТ, было предположено, что данные вращательные колебания являются коллективизированными, связанными законом сохранения момента импульса и сопровождаются вращениями протонов молекул воды вокруг осей водородных связей. Поэтому траектории движения протонов вокруг осей  $H$  – связей были предположены эллиптическими. В этом случае две частоты поперечных колебаний молекулы (из трех) связаны и плавно переходят одна в другую, что приводит к широкому частотному спектру либрационных колебаний [1, 2].

Межмолекулярные взаимодействия характеризуются наличием направленных и неоднородных по углу сил между атомами и молекулами. Многие молекулы имеют внешние направленные электронные орбитали, что и обуславливает сильную зависимость сил связей от углов между ними. Поэтому, рассматривая колебания молекул необходимо учитывать эти особенности при их моделировании. Моделирование вращательных колебаний молекулы можно проводить с помощью модели сферического маятника находящегося в неоднородном поле сил (НПС) [7–9].

В работе [7] было предложено моделировать неоднородное поле сил тяжести для сферического маятника по углу отклонения от вертикали  $\theta$  как  $F = mG = mg \cos^n \theta$ . Для модели конического маятника были получены аналитические выражения для частот его вращения. Было показано, что с ростом показателя направленности поля сил ( $n > 1$ ) и угла отклонения (изгиба  $H$  – связи  $\theta$ ) наблюдаются понижение частоты вращения маятника, что согласуется с поведением либрационных частот воды с нагревом. В рамках данной модели и по данным эксперимента для углов изгиба  $H$  – связей в воде [1] была оценена величина направленности поля сил как показатель НПС  $n \approx 8$ .

В работах [8, 9] проведено моделирование либрационных колебаний на примере двухчастотного сферического маятника с двумя моментами инерции, что потребовало расчетов в декартовых координатах. Показано, что малые двухчастотные колебания являются независимыми и становятся эллиптическими они лишь при значительных отклонениях маятника, а прецессия осей при этом наблюдается внутри эллиптических областей. Однако до сих пор отсутствуют данные моделирования вращательных колебаний на примере симметричного сферического маятника в НПС, которые можно провести в сферических координатах. Переход к одночастотным колебаниям позволяет рассмотреть общие особенности взаимодействий симметричных либо длинных молекул в НПС, моменты инерции которых в двух направлениях равны или близки.

### 3. Цель статьи

Рассмотрение особенностей вращательных колебаний молекул в неоднородных полях сил межмолекулярных взаимодействий. Проведение моделирования колебаний на примере сферического маятника в неоднородном поле сил тяготения. Сопоставление полученных результатов с параметрами для сферического маятника в однородном поле тяготения, а также с частотными характеристиками либрационных колебаний молекул воды.

### 4. Изложение основных результатов исследования.

Зададим неоднородное поле сил при наличии углов отклонения  $\theta$  (изгиба межмолекулярных связей) как  $F = mG = m g \cdot \cos^n \theta$ , где  $n$  – показатель НПС. Поперечная (возвращающая) квазиупругая сила для маятника на сферической поверхности будет равна  $F_c = F \sin \theta = m g \cdot \cos^n \theta \sin \theta$ . Данная сила нелинейно быстро уменьшается с ростом относительных отклонения маятника  $\delta_r = r/l = \sin \theta$  и показателя НПС  $n$  и имеет максимумы для  $n > 1$  [7], что видно на рис. 1 даже для начального участка смещений маятника  $\delta_r$  (углы  $\theta \leq 30^\circ$ ).

Потенциал для такого неоднородного поля сил ( $m=1$  кг):

$$U = \frac{1}{m} \int F_c d\theta = -\frac{1}{n+1} g \cos^{n+1} \theta. \quad (1)$$

На рис. 2 представлено вид потенциальных ям  $U(n)$  в зависимости от угла его поворота (а) или от относительного смещения от оси колебаний (б). Видим на рис. 2,а на угловой зависимости полкосинусоиды для  $n=0$  и косинусоиду для  $n=1$ , тогда как на рис. 2,б это, соответственно, пол-окружности и парабола. Для больших значений показателя НПС  $n$  потенциал быстро уменьшается по модулю с ростом величины угла отклонения  $\theta$  и величины показателя  $n$ .

Отметим, что квадратичность потенциала  $U(n)$  вблизи точки равновесия  $\theta=0$  для всех кривых одинакова: увеличение кривизны из-за роста показателя НПС  $n$  компенсируется уменьшением величины потенциала в  $n+1$  раз (1). В результате для малых колебаний частоты для всех потенциалов НПС совпадают с частотой математического маятника  $\omega_0 = \sqrt{g/l}$ , несмотря на значительное различие величин потенциалов  $U(n)$  для них (рис. 2).

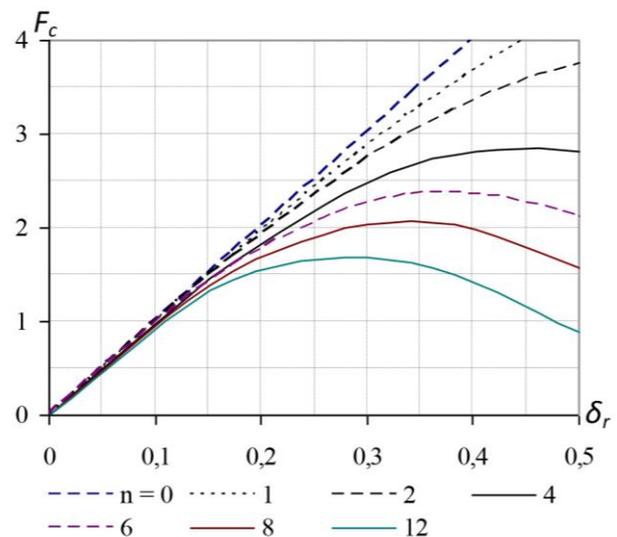


Рис. 1. Нелинейность возвращающих сил маятника  $F_c$  для показателей НПС  $n=0, 1, 2, 4, 6, 8$  и  $12$  в зависимости от его относительного смещения  $\delta_r$ .

Основной особенностью колебаний сферического маятника является наличие прецессии больших осей эллипсов по углу в направлении движения (рис. 3), которые пропорциональны площади эллипса и увеличиваются с ростом начальных скоростей и отклонений [10], а также показателя НПС  $n$  [7]. Наличие прецессии связано с ростом периода колебаний маятника с отклонением. Для периодов колебаний в экстремальных точках эллипса ( $r_1 < r_2$ ) получим  $T_1 < T_2$ . Тогда в направлении меньшей оси эллипса за один период будет наблюдаться дополнительный сдвиг большой оси эллипса на угол  $\varepsilon$  в направлении вращения за время  $\Delta T = T_2 - T_1$ , что и обуславливает прецессию. С ростом показателя НПС  $n$  периоды колебаний растут, а потому прецессия осей маятника по углу возрастает [7]. Хотя для двумерных колебаний маятника значения периодов колебаний  $T_2$  и  $T_1$  изменятся, качественно данное описание остается верным.

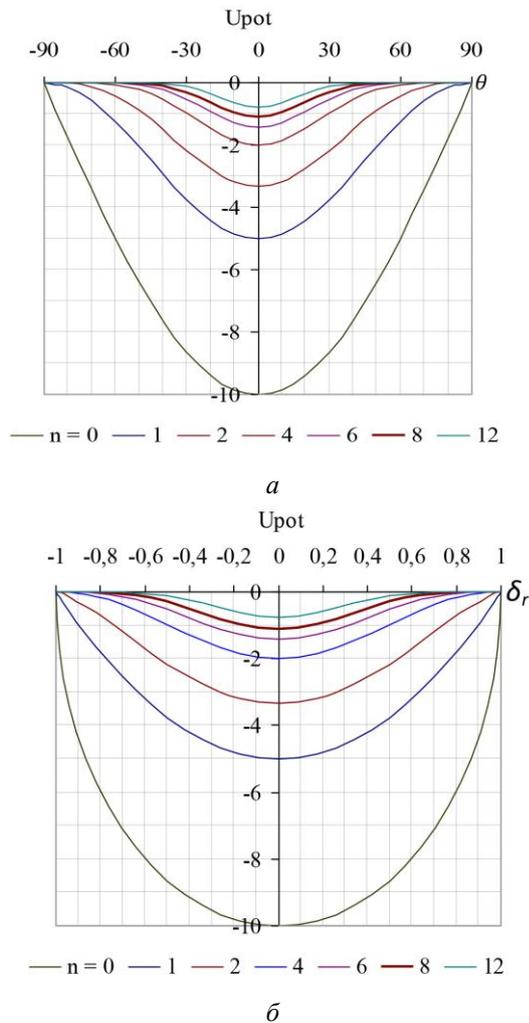


Рис. 2. Вид потенциальных ям  $U$  для показателей НПС  $n$ :  $a$  – от угла поворота  $\theta$ ;  $b$  – от величины относительного смещения сферического маятника  $\delta_r$

В случае неоднородного силового поля тяготения из законов сохранения энергии и момента импульса были получены уравнения движения маятника в сферических координатах для углов  $\theta$  и  $\varphi$  [7]. При выводе формул учитывался потенциал НПС (1) для направленных сил  $F = m g \cos^n \theta$ .

$$\begin{cases} \ddot{\theta} = \sin \theta \left( \dot{\phi}^2 \cos \theta - \frac{g}{l} \cos^n \theta \right), \\ \ddot{\phi} = 2 \dot{\phi} \dot{\theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta}. \end{cases} \quad (2)$$

В случае  $n=0$  получим уравнение для обычного сферического маятника в однородном гравитационном поле. Видим, что данные уравнения отличаются от формул для обычного сферического маятника лишь множителем  $\cos^n \theta$ .

Одним из характерных, известных и простых видов колебаний сферического маятника является случай конического маятника, когда движение происходит с постоянной скоростью  $v_c$  на одной высоте  $h$  по кругу, а подвес описывает в пространстве конус. Частота вращения конического маятника в неоднородном силовом поле описывается уравнением [7]:

$$\omega_c = \sqrt{\frac{g}{l \cos^{1-n} \theta}}. \quad (3)$$

Это выражение можно стандартно упростить через высоту конуса  $h$ :

$$\omega_c = \sqrt{\frac{g \cos^n \theta}{l \cos \theta}} = \sqrt{\frac{G}{h}}. \quad (4)$$

На рис. 3,  $a$  показаны частоты вращений конического маятника  $\omega_c$  относительно частоты маятника  $\omega_o$  в зависимости от показателя НПС  $n$  и относительного радиуса орбиты маятника  $\delta_r$ . На рис. 3,  $b$  показаны скорости вращений маятника по конусу  $v_c = \omega_c r = \omega_c l \sin \theta$ . Видим качественное различие вращений в однородном и неоднородных полях. Так для однородного поля тяжести ( $n=0$ ) частота и скорость растут с ростом угла отклонения маятника. Для НПС с  $n=1$  частота не меняется, а скорость линейно растет для всей кривой. Для НПС с  $n>1$  частоты вращений  $\omega_c$  и их скорости  $v_c$  уменьшаются с ростом радиуса орбиты. Для малых радиусов вращений скорости  $v_c$  вначале линейно растут с ростом радиуса орбиты и далее они уменьшаются пропорционально их частотам  $\omega_c$  и имеют максимумы.

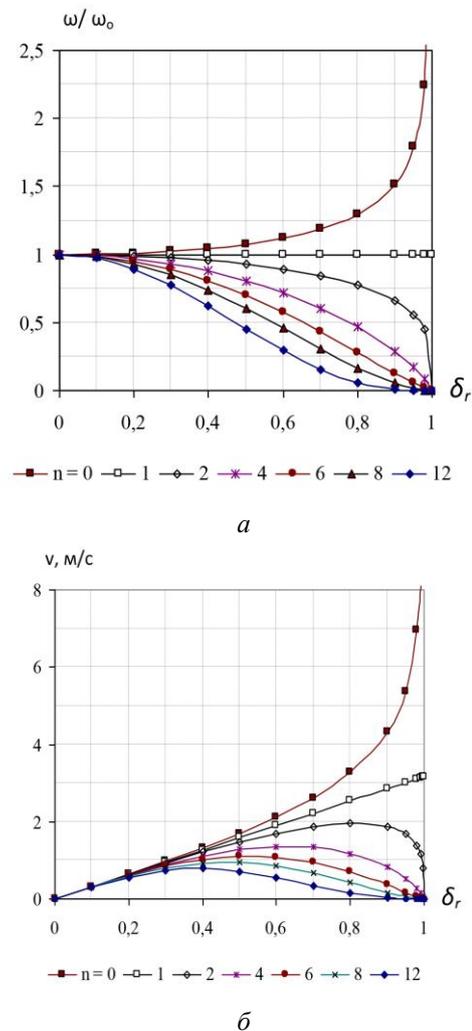


Рис. 3. Зависимости для конического маятника и показателей НПС  $n=0, 1, 2, 4, 6, 8$  и  $12$  от относительного радиуса орбиты  $\delta_r$ :  $a$  – относительные частоты;  $b$  – скорости вращений

Численные расчеты колебаний сферического маятника по уравнениям (2) для разных показателей НПС  $n$  и начальных параметров проведены в пакете *MatLab*. Моделирование свободных колебаний сферического маятника было проведено в неоднородных полях тяжести  $G \cdot n = 0 \dots 8$ ,  $g = 10 \text{ м/с}^2$ ,  $l = 1 \text{ м}$ ,  $m = 1 \text{ кг}$  для начальных относительных смещений маятника по оси  $y$   $\delta_{y0} = y_0/l = 0,025 \dots 0,25$  и его начальной скорости вдоль оси  $x$   $v_{x0}$ . Расчетная длительность моделирования составляла  $20 \dots 50 \text{ с}$  при шаге  $10^{-4} \dots 10^{-5} \text{ с}$ . Шаг моделирования необходимо было уменьшать вследствие эффекта нелинейности расчетов для малых начальных смещений  $\delta_{y0} < 0,1$ , приводящих к росту кинетической энергии маятника с ростом длительности моделирования.

На рис. 4 приведены XY – проекции траекторий движения маятников для разных значений показателя НПС  $n$  (кривая 1 для  $n=0$ , кривая 2 для  $n=8$ ) и постоянных по модулю значений начальных параметров: длительности моделирования  $\tau$ , смещения  $\delta_{y0} = 0,05$  и скорости  $v_{x0} = 1,2 \text{ м/с}$ . Из рисунка видим, что с ростом показателя  $n$  прецессия осей эллипсов по углу, амплитуды и периоды колебаний возрастают. Рост радиуса колебаний с ростом показателя  $n$  связан с уменьшением потенциала  $U(n)$  и приближением начальной скорости к максимальной для данного потенциала. Для малых начальных смещений и скоростей прецессия мала и траектории близки к эллипсам.

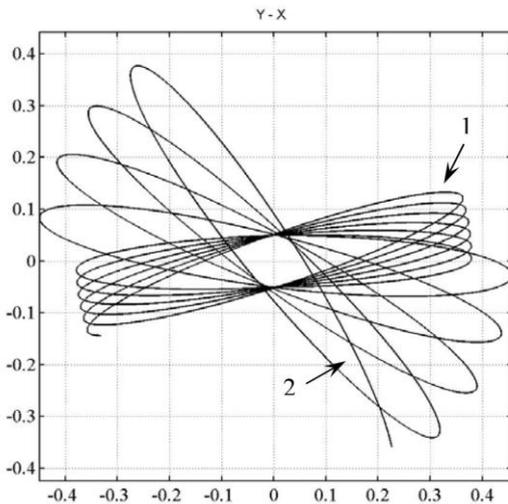


Рис. 4. XY- проекции траекторий сферического маятника для  $v_{x0} = 1,2 \text{ м/с}$  и  $\delta_{y0} = 0,05$  в зависимости от показателя НПС  $n$ : кривые 1 для  $n=0$  и 2 – для  $n=8$

На рис. 5,а показаны кривые для углов прецессии  $\epsilon$  для скорости  $v_{x0} = 0,4 \text{ м/с}$  и величин начальных смещений  $\delta_{y0} = 0,025; 0,05$  и  $0,1$ . Видим линейность угла прецессии от показателя  $n$  и смещения  $\delta_{y0}$ . Уравнение для угла прецессии от показателя  $n$  для смещения  $\delta_{y0} = 0,05$  можно записать как:

$$\epsilon = 0,423 + 0,149 n \quad \text{или} \quad \epsilon = 0,149 (n + n_0),$$

где  $n_0 \approx 2,8$  для скорости  $v_{x0} = 0,4 \text{ м/с}$  и уменьшается с ростом скорости  $v_{x0}$  и показателя НПС  $n$ . Это обусловлено нелинейным ростом угла прецессии  $\epsilon$  от

величин начальной скорости маятника и показателя  $n$  (рис. 5, а и рис. 6). Поэтому для уточнения зависимости угла прецессии для малых колебаний маятника от величины показателя НПС  $n$  в формулу Пьюзо для величины угла либо частоты прецессии [10] необходимо добавить множитель  $(1 + n/n_0)$ .

На рис. 5, б показаны кривые для наибольших радиусов эллипсов (относительного смещения  $\delta_{rm} = r_{max}/l$ ) и разных начальных скоростей маятника в зависимости от величины показателей  $n$ . Видим, что относительные смещения остаются постоянными в пределах до 8 % при малых начальных относительных смещениях, не превышающих  $\delta_{y0} = 0,2$  (начальные отклонения  $\theta_0 < 12^\circ$ ).

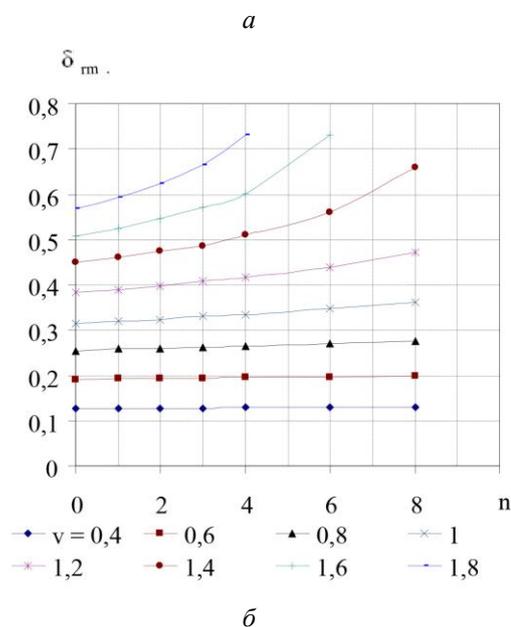
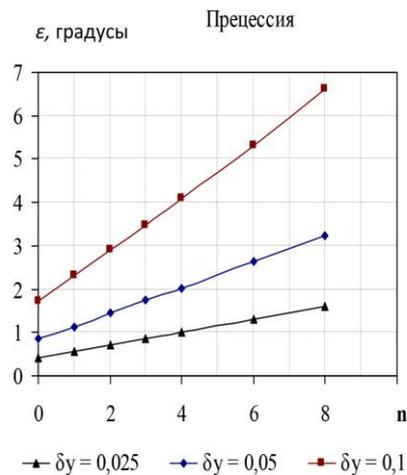


Рис. 5. Зависимости от показателя НПС  $n$ : а – углов прецессии  $\epsilon$  для скорости  $v_{x0} = 0,4 \text{ м/с}$  и начальных смещений  $\delta_{y0} = 0,025; 0,05$  и  $0,1$ , б – относительного смещения  $\delta_{rm}$  для  $\delta_{y0} = 0,05$  и начальных скоростей маятника  $v_{x0} = 0,4; \dots 1,8 \text{ м/с}$

На рис. 6 показаны кривые для величин углов прецессии  $\epsilon$  за один период колебания для разных величин показателя НПС в зависимости от начальной скорости маятника для случаев: (а)  $\delta_{y0} = 0,05$  и (б)  $\delta_{y0} = 0,25$ . В случае б) эллипс для малых начальных скоростей сжат, а при  $v_{x0} > v_c \approx 0,8 \text{ м/с}$  вытянут вдоль

оси  $x$ , что, однако, никак не отразилось на виде кривых для углов прецессии.

Видим, что углы прецессии  $\varepsilon$  возрастают с ростом начальных смещений  $\delta_{y0}$ , а нелинейность углов становятся заметной для углов прецессии  $\varepsilon > 4^\circ$  для случая (а) и  $\varepsilon > 20^\circ$  – для (б). Если в однородном поле тяжести зависимость угла  $\varepsilon$  близка к линейной, то с ростом показателя  $n$  прецессия нелинейно возрастает, особенно когда скорость приближается к максимальной для данного  $n$ .

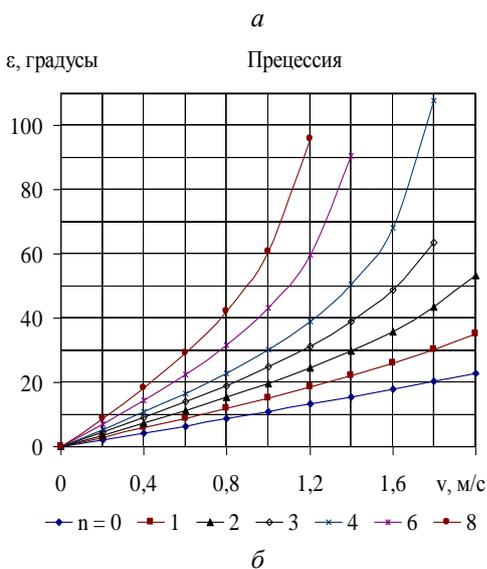
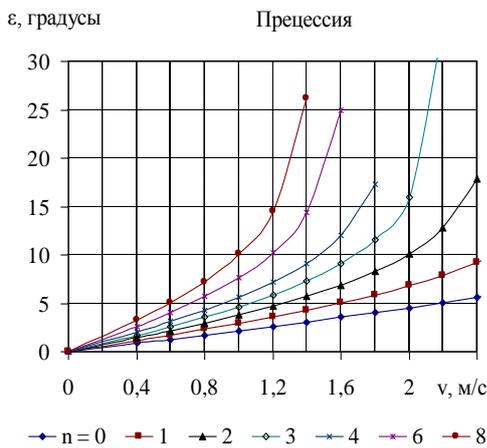


Рис. 6. Зависимости углов прецессии от начальной скорости маятника для показателей НПС  $n=0 \dots 8$  при начальных смещениях: а –  $\delta_{y0}=0,05$ ; б –  $\delta_{y0}=0,25$

На рис. 7 показаны кривые для углов прецессии  $\varepsilon$  (рис. 6) в зависимости от величины относительной площади эллипса  $S/S_0 = \delta_{rm} \delta_{y0}$ , где относительные смещения  $\delta_{rm}$  равны радиусам эллипсов (аналогично рис. 5, б). Для  $\delta_{y0}=0,05$  приведены данные для показателей  $n=0$  и 8 – светлые точки при  $S/S_0 < 0,03$ .

Видим, что углы прецессии  $\varepsilon$  сферического маятника быстро растут с ростом смещений и зависят от величины показателя  $n$ . Кривые для  $n=0$  и 8 начальных смещений  $\delta_{y0}=0,05$  на линейных участках совпадают с кривыми для больших начальных смещений  $\delta_{y0}=0,25$ . Нелинейности кривых становятся

значительными ( $>10\%$ ) при относительных смещениях маятника  $\delta_r > 0,2 \dots 0,25$ . Поэтому область линейности углов прецессии  $\varepsilon$  от площади  $S/S_0$  для начального смещения  $\delta_{y0}=0,25$  значительно шире, чем для смещения  $\delta_{y0}=0,05$ .

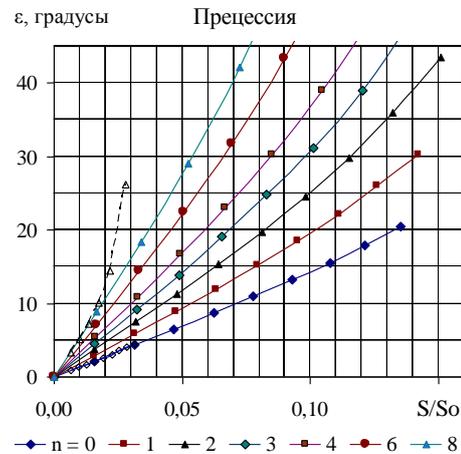


Рис. 7. Зависимости углов  $\varepsilon$  от величины относительной площади эллипса  $S/S_0$  для показателей НПС  $n=0, 1, 2, 3, 4, 6$  и 8 при начальном смещении  $\delta_{y0}=0,25$ . (Для  $\delta_{y0}=0,05$  показаны кривые для показателей  $n=0$  и 8 – светлые точки)

### 5. Обсуждение результатов

Особенностью НПС является сужение потенциальной ямы с ростом показателя НПС  $n$  и уменьшение ее глубины и сил на ее краях. Вследствие ослабления радиальных возвращающих сил маятник проводит значительное время в областях с максимальными отклонениями, и период колебаний быстро возрастает с ростом отклонений. Однако изменение при этом частот колебаний в несколько раз не может привести к появлению фигур Лиссажу, а только к прецессии и деформации эллипсов, появлению в них вкладов от гармоник [9].

Общая схожесть рис. 6 и 7 связана с зависимостью, близкой к линейной, для малых колебаний между большими радиусами эллипсов и начальной скоростью (рис. 5, б). При этом нелинейности для  $\delta_{rm}$  и  $\varepsilon$  для больших величин показателей НПС  $n$  на рис. 7 частично компенсировались. Вследствие пропорциональности прецессии от величины начального смещения для малых колебаний маятника (рис. 5, а) кривые для углов прецессии на рис. 7 являются универсальными, что видно и по точкам для начальных смещений  $\delta_{y0}=0,05$ .

Таким образом, вывод [10], что для малых колебаний сферического маятника его угол прецессии пропорционален площади эллипса орбиты остается в силе, однако при уточнении его по заданной величине показателя НПС  $n$  с помощью множителя  $(1+n/n_0)$  либо по соответствующим, общим для всех, универсальным кривым на рис. 7.

Различные глубины потенциальных ям  $U(\delta_{y0}, n)$  (1) приводят к различию минимальных скоростей выхода маятника из ямы – нижней полусферы при изменении показателя  $n$ , что видно из формулы для скорости  $v_{1m} = \sqrt{2|U_0|}$ . Однако эта формула правильно описывает максимальную скорость одномерных

колебаний. В случае двумерных колебаний необходимо учитывать закон сохранения момента импульса (для экстремальных точек эллипса  $\omega r^2 = vr = const$ ), что приведет к появлению ненулевой величины скорости в направлении, перпендикулярном к начальной скорости. Для экстремальных точек на эллипсе получим  $v_2/v_1 = r_1/r_2$ . Можно отметить, что вблизи максимальных отклонений из-за слабых сил радиусы будут изменяться медленно, а соответственно, угловая и линейная скорости будут при этом практически постоянными.

Для максимально возможной начальной скорости двумерных колебаний получим при  $r_2=l$ , исключив из начальной кинетической энергии ее часть на составляющую кинетической энергии в перпендикулярном направлении:

$$v_{2m} = \sqrt{2|U(\delta_r, n)| + \left(\frac{v_{x0} y_0}{l}\right)^2}, \quad (4)$$

где:  $v_{x0}$  – начальная скорость,  $r_1=y_0$  и  $r_2=l$  – экстремальные точки на эллипсе.

На рис. 8 показаны скорости выхода маятника из одномерной  $v_{1m}$  и двумерной  $v_{2m}$  (4) потенциальных ям, скорости вращений для конического маятника  $v_c$  и полученные моделированием скорости выхода маятника из ямы  $v_{exper}$  в зависимости от относительного смещения маятника для показателей  $n=0$  и 8. Видим качественное различие поведения скоростей выхода из ям  $v_{exper}$  для однородного поля ( $n=0$ , рис. 8, а – рост скорости) и в НПС (рис. 8, б – скорости с ростом отклонений уменьшаются). Видим также, что полученные моделированием скорости выхода из ямы  $v_{exper}$  практически совпадают с расчетами по (4) для малых смещений. Для больших смещений и однородного поля они приближаются (рис. 8, а), а для больших величин показателей НПС ( $n>1$ ) совпадают с кривой для скорости конического маятника  $v_c$  (рис. 8, б).

Сближение кривой  $v_{exper}$  с кривой конического маятника, видимо, связано с ростом роли центробежных сил для больших смещений маятника и потерей устойчивости колебаний маятника из-за большой кинетической энергии при быстром уменьшении скорости  $v_c$  после ее максимума. Поэтому относительное смещение, при котором эти кривые совпали, можно рассматривать как границу потери устойчивости колебаний маятника (для молекулы – это разрыв связи). Это смещение для  $n=8$  составило  $\delta_r=0,6$  (рис. 8, б), что соответствует углу  $37^\circ$ .

Отличие данной модели сферического маятника от реальных колебаний молекул состоит в том, что у нас симметричное стационарное НПС, нет колебаний соседей и соответствующих изменений расстояний, углов, сил, а также дополнительных хаотических или упорядоченных импульсов от соседей. Данные воздействия приведут к некоторой хаотической деформации потенциальной ямы (рис. 2), особенно в ее верхней части, приводя к разрыву связей. Признаками разрыва  $H$  – связи в воде является увеличение расстояния между атомами кислорода более  $3,3 \text{ \AA}$

или изгиб связи более чем на  $30^\circ$  [4, 5]. Это согласуется с величиной изгибов углов для скоростей больших  $v_{max}$  (рис. 9) и движением молекул в хаотическом поле внешних сил в верхней части потенциальной ямы и, где возвращающие силы связи становятся слабыми. Потеря устойчивости колебаний для  $n=8$  происходит для угла изгиба связи в  $37^\circ$ , а для хаотического поля сил угол может уменьшиться до  $28^\circ$  в максимуме скорости, что лучше согласуется с условием разрывов  $H$  – связей по углу [4, 5]. Это также может свидетельствовать в пользу НПС в воде с показателем  $n \approx 8$ .

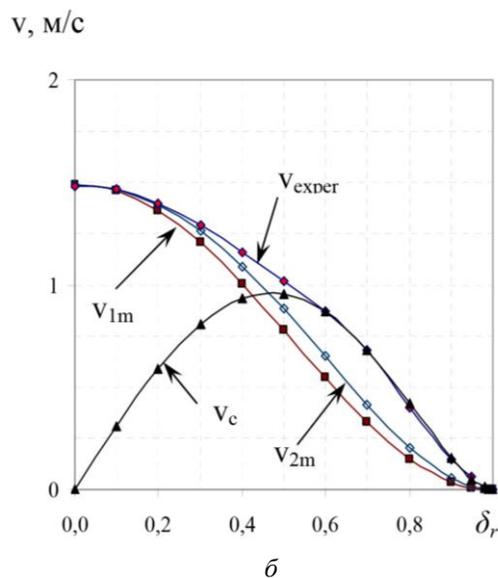
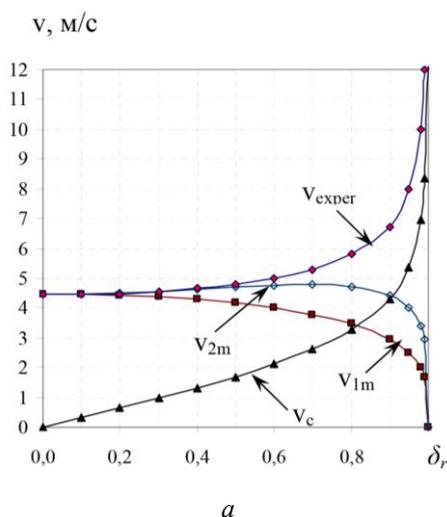


Рис. 8. Скорости выхода маятника из одномерной  $v_{1m}$  и двумерной  $v_{2m}$  потенциальных ям, минимальные скорости выхода из ямы  $v_{exper}$  и скорости конического маятника  $v_c$  в зависимости от относительного смещения маятника  $\delta_r$  для показателей НПС: а –  $n=0$ ; б –  $n=8$

Рассмотрим вращательные колебания молекул в межмолекулярном НПС. Пусть их колебания будут коническими (рис. 3) или близкими к ним. Тогда для их тепловой скорости  $v_T$  возможны два угла отклонения  $\theta_1$  и  $\theta_2$  (рис. 9). Этим отклонениям соответствуют две частоты –  $\omega_1$  и  $\omega_2$ . Быстрое изменение частот колебаний при изменении скоростей и амплитуд коле-

баний молекул воды в НПС будет статистически приводить к уширению линий спектра либрационных колебаний. Величины изгибов  $H$  – связей в воде, равные  $15...20^\circ$  [1], хорошо согласуются с величинами углов  $\theta_1$ . Эти изгибы связей в воде  $\theta_1$  также хорошо согласуются с представлениями термодинамики о росте скорости и амплитуды колебаний с нагревом, в отличие от углов  $\theta_2$  – с уменьшением скорости.

Колебания протона молекулы воды как заряда приводят к излучению им энергии электромагнитных волн и малому времени жизни колебания. В случае коллективизированных колебаний в системе молекул излучаемые электромагнитные кванты и упорядоченные импульсы от соседних молекул могут компенсировать его потери энергии. Поэтому вращательные колебания в жидкой воде становятся незатухающими, что и является причиной появления в ней устойчивых динамических изгибов  $H$  – связей в соответствии с теорией ЭЯТ [2]. Во льду связи сильнее и частоты выше, но колебания не являются коллективизированными. Поэтому вращательные колебания протонов во льду быстро затухают и изгибы  $H$  – связей отсутствуют либо малы (вблизи  $0^\circ\text{C}$ ).

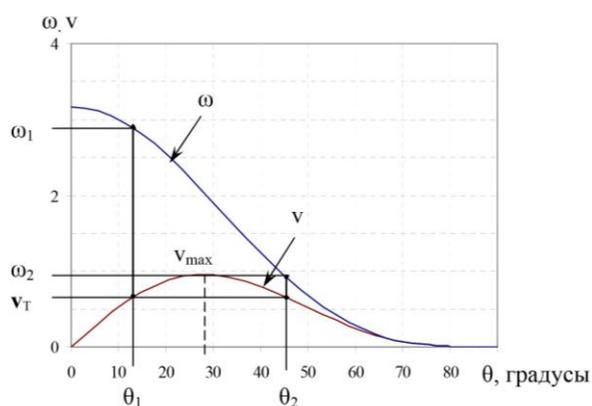


Рис. 9. Тепловая скорость молекулы  $v_T$  и ее частоты в НПС ( $n=8$ )

Отсутствие вращательных мод колебаний во льду приводит к уменьшению вдвое его теплоемкости, а выпрямление связей – к увеличению его объема. Наличие НПС и прецессии будет приводить к дополнительному уширению линий спектра либрационных колебаний в воде. Модель НПС объясняет быстрое понижение частот либрационных колебаний в воде при нагреве и проясняет причины разрывов  $H$  – связей в ней по углу.

Также надо отметить, что для коллективизированных колебаний молекул происходит понижение их частот, связанное с наличием факторов подавления Хэма для величин энергий межмолекулярных взаимодействий [2]. Это ослабление взаимодействий может быть одной из причин появления НПС.

### 6. Выводы

1. В работе определены уравнения движения, потенциальной энергии, частот сферического маятника в НПС и проведено моделирование колебаний.
2. Показано, что для малых колебаний сферического маятника в неоднородном поле и при учете

величины показателя НПС  $n$  углы прецессии остаются пропорциональными площади эллипса орбиты.

3. Показано качественное отличие колебаний сферического маятника и молекул в однородном и в неоднородном полях сил. С ростом показателя НПС  $n$  и отклонений маятника от равновесия (угла изгиба связей) наблюдается быстрое уменьшение сил и понижение частот колебаний, что объясняет явление понижения частот либрационных колебаний в воде при ее нагреве.

4. Установлено, что граница потери устойчивости колебаний при больших отклонениях в НПС определяется скоростью конического маятника и, которая проясняет природу разрыва  $H$  – связей в воде по углу.

### Благодарности

Автор выражает благодарность профессору Погожих Н. И. за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

### Литература

1. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман. – Л.: Гидрометеоздат, 1975. – 280 с.
2. Берсукер, И. Б. Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии [Текст] / И. Б. Берсукер. – М.: Наука, 1987. – 344 с.
3. Малафаев, Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде [Текст] / Н. Т. Малафаев // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – Т. 4, № 8 (52). – С. – 48–58. – Режим доступа: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>
4. Маленков, Г. Г. Структура и динамика жидкой воды [Текст] / Г. Г. Маленков // Журнал структур. Химии. – 2006. – Т. 47. – С. 5–35.
5. Волошин, В. П. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах [Текст] / В. П. Волошин, Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков, Ю. И. Наберухин, Д. Л. Тытик // Рос. хим. ж. – 2001. – Т. 65, № 3. – С. 31–37.
6. Криокристаллы [Текст] / под ред. Б. Е. Веркина. – К.: Наук. Думка, 1983. – 526 с.
7. Малафаев, М. Т. Обертання молекул води як рух сферичного маятника в неоднорідному полі сил [Текст] / М. Т. Малафаев // Прогресивні техніка та технології харчових виробництв ресторанного господарства і торгівлі. – 2014. – Вип. 1 (19). – С. 291–299.
8. Малафаев, Н. Т. Моделирование вращательных колебаний молекул воды [Текст] / Н. Т. Малафаев, Н. И. Погожих // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – Т. 2, № 5 (74). – С. 27–35. doi: 10.15587/1729-4061.2015.40569
9. Малафаев, Н. Т. Силовые особенности колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородном поле сил [Текст] / Н. Т. Малафаев // ScienceRise. – 2015. – Т. 10, № 2 (15). – С. 68–75. doi: 10.15587/2313-8416.2015.51842
10. Зельдович, Б. Я. Двухчастотный маятник на вращающейся платформе: моделирование оптических явлений [Текст] / Б. Я. Зельдович, М. Дж. Суало // УФН. – 2004. – Т. 174, № 12. – С. 1337–1354. doi: 10.3367/ufnr.0174.200412e.1337

### References

1. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (1975). The structure and properties of water. Leningrad: Gidrometeoizdat, 280.

2. Bersuker, I. (1987). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Moscow: Nauka, 344.

3. Malafayev, N. T. (2011). About the interactions and dynamics of molecules in clean water. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 4/8 (52), 48–58. Available at: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>

4. Malenkov, G. G. (2006). Structure and dynamics of liquid water [Struktura i dinamika zhidkoj vody]. Journal structural chemistry, 47, 5–35.

5. Voloshin, B. N., Zheligovskaya, E. A., Malenkov, G. G., Naberukhin, Ju. I., Tytik, D. L. (2001). The structure of the grids of hydrogen bonds and dynamics of water molecules in condensed water systems [Struktury setok vodorodnyh svyazey i dinamika molekul vody v kondensirovannyh vodnyh sistemah]. Russian chem. journal, 65 (3), 31–37.

6. Verkin, B. E. (Ed.) (1983). Cryocrystals [Kriokristally]. Kyiv: Nauk. Dumka, 526.

7. Malafayev, N. T. (2014). Obertannya molekul vodi yak ruh sferichnogo mayatnika v neodnorodnomu poli syl. Progresyvni tehnika ta tehnologii' harchovyh vyrobnyctv restoranogo gospodarstva i torgivli, 1 (19), 291–299.

8. Malafayev, N. T., Pogozhih, N. I. (2015). Features rotational of vibrations of water molecules. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies, 2/5 (74), 27–35. doi: 10.15587/1729-4061.2015.40569

9. Malafayev, N. T. (2015). Power characteristics of dual frequency spherical pendulum oscillations in an inhomogeneous field of forces. ScienceRise, 10/2 (15), 68–75. doi: 10.15587/2313-8416.2015.51842

10. Zel'dovich, B. Y., Soileau, M. J. (2004). Dvukhchastotnyi mayatnik na vrashchayushcheysya platforme: modelirovanie opticheskikh yavlenii. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 174 (12), 1337–1354. doi: 10.3367/ufnr.0174.200412e.1337

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук Погужих М. І.  
Дата надходження рукопису 14.01.2016*

**Малафасев Николай Тимофеевич**, кандидат физико-математических наук, доцент, кафедра физико-математических и инженерно-технических дисциплин, Харьковский государственный университет питания и торговли, ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051  
E-mail: [mmt49@mail.ru](mailto:mmt49@mail.ru)