



УДК 519.713+53.082.5

© В. В. Еремина, Д. А. Уляхина, 2012

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ И МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Еремина В. В. – канд. физ.-мат. наук, доц. кафедры «Информационные и управляющие системы», *Уляхина Д. А.* – асп. кафедры «Информационные и управляющие системы», тел. (4162) 39-46-53, e-mail: banysheva@mail.ru (АмГУ)

Рассматривается визуализация молекулярных образований воды $(\text{H}_2\text{O})_n$, где $n = 5, 12, 20$, атомные каркасы которых имеют вид тетраэдра, икосаэдра и додекаэдра соответственно. Приведены методики расчета собственных и динамических параметров релаксационных колебаний частиц. Доказана эффективность используемой математической модели в ходе проведения численного эксперимента по моделированию частотных спектров описываемых процессов.

The visualization of molecular structures of water $(\text{H}_2\text{O})_n$, whose atomic frameworks are of the form of tetrahedron, icosahedron and dodecahedron is considered. Design procedure for calculating dynamic and their own parameters of relaxation oscillations of particles is presented. The efficiency of the mathematical model of the relaxation polarization process of water has been proved in conducting a numerical experiment on modeling the frequency spectra.

Ключевые слова: имитационное моделирование, показатель поглощения, диэлектрическая проницаемость, оптический спектр, визуальная модель, конгломерат, кластер.

Введение

Общеизвестно, что самая обычная вода обладает уникальным набором аномальных физических и химических свойств [1–3], обусловленных ее способностью к образованию водородных связей, благодаря которым молекулы H_2O объединяются в различного рода ассоциаты, простейшим примером которого может служить димер. Так, например, именно известие о том, что димер воды играет важную роль в поглощении инфракрасного излучения в атмосфере Земли, послужило толчком к масштабному изучению молекулярных образований $(\text{H}_2\text{O})_n$ методами спектроскопии, в результате чего были получены оптические данные, необходимые для спектрального анализа.

Однако в некоторых диапазонах из-за большого числа спектральных

компонент их интерпретация оказывается весьма затруднительной, а иногда и невозможной. Таким образом, становится необходимым использование имитационного моделирования оптических спектров водных ассоциатов.

Кроме того, стоит отметить, что воде присуще все разновидности молекулярной поляризации, при этом упругие поляризационные процессы включают в себя все разновидности молекулярных колебаний вещества (смещения электронов относительно атомных ядер; колебания химических связей ОН, приводящие к изменению как длины самой связи, так и к изменению величины валентного угла НОН; повороты непосредственно самой молекулы воды вокруг координатных осей или ее поступательные движения), а релаксационная поляризация характеризуется переориентацией молекулярных образований $(\text{H}_2\text{O})_n$, происходящей под действием переменного электрического поля с малой амплитудой. Кроме того, одним из признаков релаксационной поляризации являются активно затухающие колебания молекулярных образований, а также, если рассматривать чисто качественный признак, то релаксационные процессы характеризуются большим временем установления процесса [4, 5].

С учетом того, что эффективность математических моделей, предлагаемых для описания упругой поляризации воды, подробно разобрана в работах [6–8], остановимся на описании процессов релаксационной поляризации, которые проявляются только в области достаточно низких частот оптического спектра.

Визуальные модели многомoleкулярных образований $(\text{H}_2\text{O})_n$

В работе [9] было показано, что релаксационная поляризация воды, вызванная действием гармонического электрического поля с малой амплитудой, наиболее эффективно описывается линейными дифференциальными уравнениями вида (1), ключевыми параметрами которых являются значения собственных и динамических параметров колебаний частиц исследуемого вида:

$$\frac{d^2 \mu_k(t)}{dt^2} + 2\beta_k \frac{d\mu_k(t)}{dt} + \omega_{0k}^2 \mu_k(t) = \frac{\mu_\Sigma^2}{I_\Sigma} E(t), \quad (1)$$

где: $\mu_k(t)$ – функция изменения во времени индуцированного дипольного момента; μ_Σ – суммарный дипольный момент конкретного молекулярного образования; I_Σ – суммарный момент инерции; ω_0 и β – частота собственных колебаний и коэффициент их затухания, соответственно, $E(t)$ – функция напряженности эффективного поля

В свою очередь, как было отмечено выше, молекулам воды присуща способность их объединения как в замкнутые (кластерные), так и разомкнутые (конгломератные) структуры. При этом авторами в качестве наиболее естественных моделей замкнутых многомoleкулярных связей предлагается использовать правильные многогранники, имеющие ось симметрии пятого порядка (икосаэдр и додекаэдр) [10], а представителями разомкнутых структур считать тетраэдрические конгломераты [11].

Учитывая особенности образования водородных связей, а также возмож-



ность использования для описания трехмерной модели молекулы воды плоских углов, образуемых в точке пересечения высот правильного тетраэдра, рассмотрим наиболее распространенную трактовку тетраэдрического конгломерата, в рамках которой собственные дипольные моменты всех пяти молекул, образующих связку, являются сонаправленными (см. рис. 1).

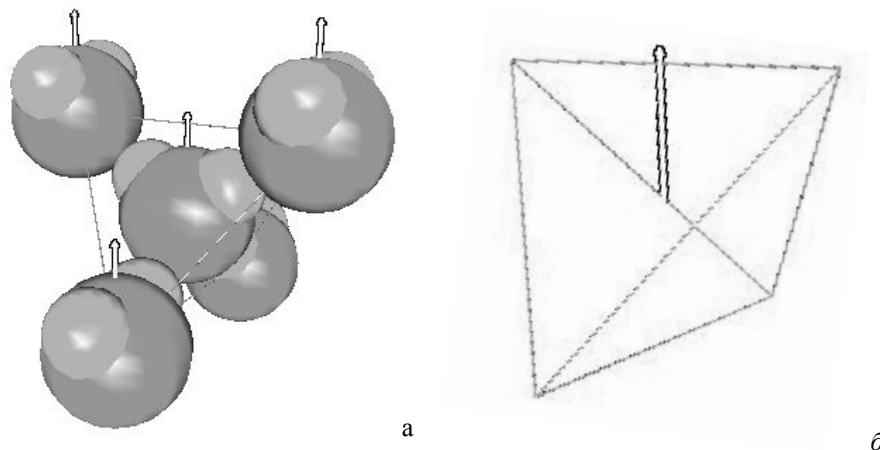


Рис. 1. Высокоэнергетический пятимолекулярный конгломерат:
а) визуальная модель; б) сумма дипольных моментов

Является очевидным, что в данном случае суммарный дипольный момент пятимолекулярного конгломерата достигает своего максимального значения:

$$\mu_{\Sigma} = 5\mu_0 = 30,50 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}, \quad (2)$$

где: μ_0 – собственный дипольный момент молекулы H_2O , равный $6,10 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

В свою очередь, представление разбираемого конгломерата в виде его тетраэдрической конструкции позволяет свести задачу определения моментов его инерции к типовому расчету данных величин для тетраэдрического сферического волчка, т. е. значение I_{Σ} может быть рассчитано согласно формуле (3):

$$I_{\Sigma} = \frac{8}{3}(2m_{\text{H}} + m_{\text{O}})R_{\text{O-HO}}^2 = 7,26600 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad (3)$$

где: m_{H} и m_{O} – массы атомов водорода и кислорода, $R_{\text{O-HO}}$ – длина водородной связи, найденная согласно формуле (4):

$$R_{\text{O-HO}} = R_{\text{OH}} + r_{\text{H}} + r_{\text{O}} = 3,01797 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (4)$$

где: R_{OH} – длина молекулярной валентной связи ОН, равная $0,95718 \cdot 10^{-10}$ м, r_{H} и r_{O} – внешние радиусы частиц водорода и кислорода.

Неизменное исходное положение центральной молекулы тетраэдрического конгломерата с учетом «контактного» положения остальных четырех молекул H_2O , которые в результате поворота вокруг оси, совпадающей с

направлением связи $O-H...O$, могут занять какое-то одно из двух своих возможных положений, отличных от ранее рассмотренного состояния, позволяет ввести в рассмотрение модель низкоэнергетического пятимолекулярного конгломерата (см. рис. 2), суммарный дипольный момент которого совпадает с собственным дипольным моментом молекулы воды.

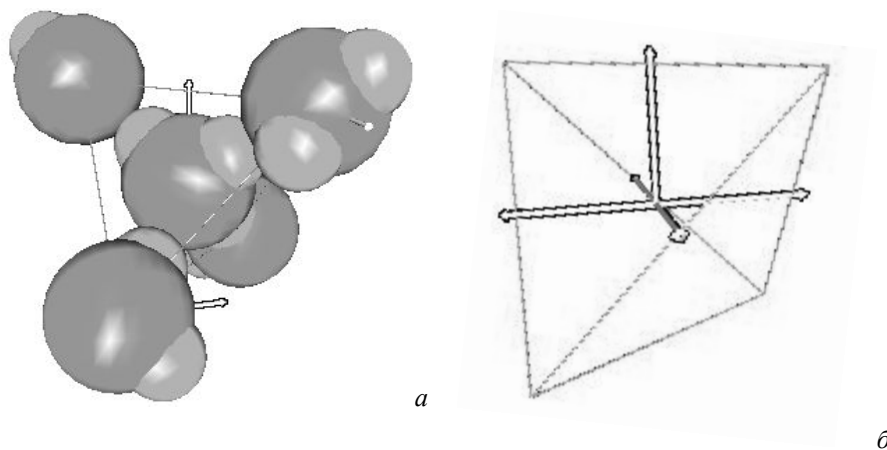


Рис. 2. Низкоэнергетический тетраэдрический конгломерат:
а) визуальная модель; б) сумма дипольных моментов

Визуальные модели вытекающих гипотетических структур замкнутых симметричных кластеров, сформированных с учетом описанных ниже предположений, представлены на рис. 3.

Стоит отметить, что при моделировании кластера воды в форме додекаэдра предполагалось, что направления и общее количество водородных связей, образуемых между соседними молекулами воды в пространственных узлах каркаса, совпадают с расположением трех ребер, сходящихся у каждой отдельно взятой вершины разбираемого многогранника. В случае же, характерном для икосаэдрического кластера, водородные связи любой отдельной молекулы располагаются через одно ребро, т. е. оказываются занятыми только два из их пяти возможных направлений.

Таким образом, анализ возможных структур симметричных замкнутых кластеров позволил выделить две разновидности додекаэдрического кластера, при этом, с точки зрения обеспечения максимальной анизотропии, наиболее приемлемым оказывается его второй тип (рис. 3 б), т. к. именно он обладает большей равномерностью размещения векторов собственных дипольных моментов.

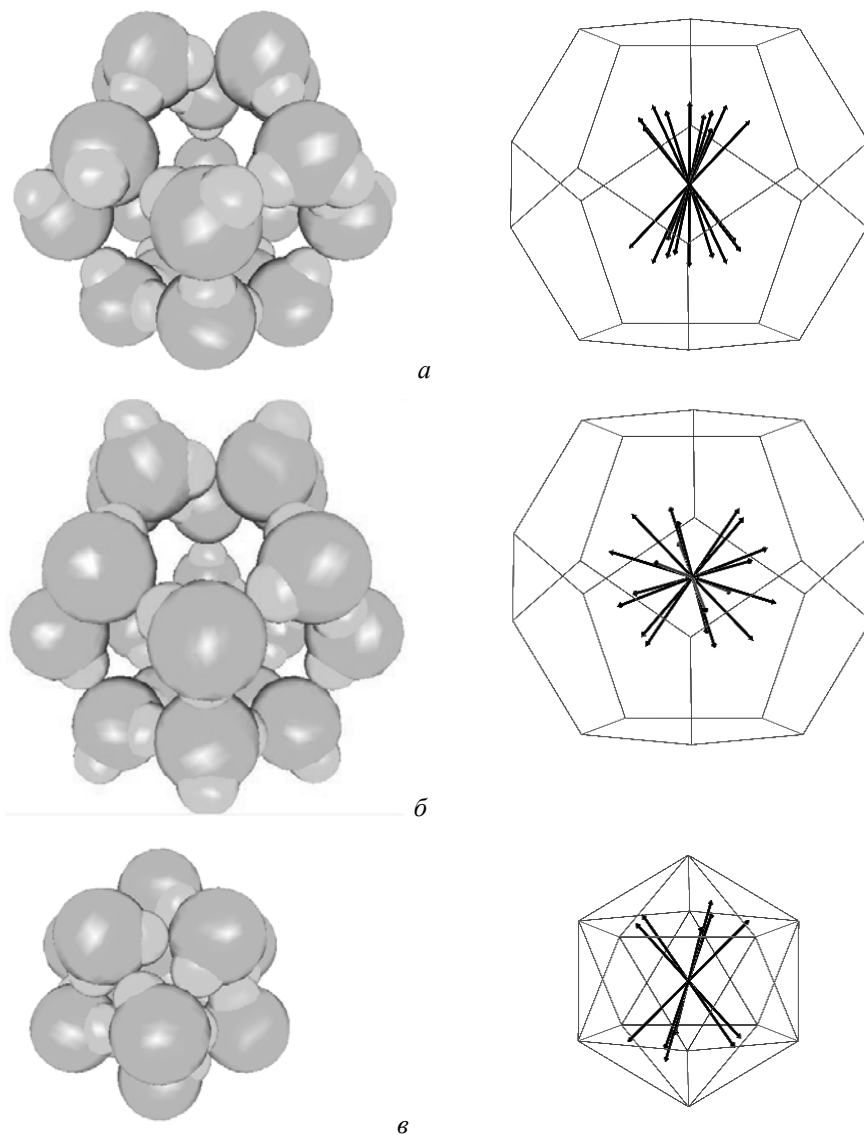


Рис. 3. Визуализация электронной конфигурации и сумма дипольных моментов:
а) додекаэдрического кластера I типа; б) додекаэдрического кластера II типа;
в) кластера воды в форме икосаэдра

Кроме того, визуальный анализ всех полученных изображений показывает, что двенадцатимолекулярные икосаэдрические кластерные образования воды оказываются плотнее ее двадцати молекулярных додекаэдрических кластеров, что, в свою очередь, должно приводить к увеличению физической плотности исследуемой жидкости в случае ее состава только из икосаэдрических молекулярных связей.

Еще одной особенностью замкнутых симметричных кластеров, которая была выявлена в ходе анимационной визуализации механизма образования многомолекулярных структур, является нулевой суммарный дипольный момент, являющийся следствием симметричного расположения в вершинах многогранников молекул, образующих ассоциат исследуемой формы.

Таким образом, можно предположить, что основной вклад в релаксационную поляризацию элементарного объема воды, заполненного отдельными молекулами H_2O , а также ее кластерными и конгломератными образованиями, вносят только пятимолекулярные конгломераты, объективно обладающие собственным дипольным моментом.

Метод расчета динамических параметров релаксационной поляризации

Как известно [12], величинами, описывающими взаимодействие электромагнитного поля со средой, являются показатель преломления n и поглощения χ , частотные зависимости которых могут быть представлены в виде:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{Re}^2(\omega) + \varepsilon_{Im}^2(\omega)} + \varepsilon_{Re}(\omega)}{2}}, \quad (5)$$
$$\chi(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_{Re}^2(\omega) + \varepsilon_{Im}^2(\omega)} - \varepsilon_{Re}(\omega)}{2}},$$

где: $\varepsilon_{Re}(\omega)$ и $\varepsilon_{Im}(\omega)$ – вещественные и мнимые частотные характеристики комплексной диэлектрической проницаемости соответственно, которые могут быть представлены, как:

$$\varepsilon_{Re}(\omega) = \varepsilon_{Re_{ycm}} + \frac{2}{3\varepsilon_0} \frac{\mu_\Sigma^2}{I_\Sigma} \cdot \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (2\beta\omega)^2} \cdot N;$$
$$\varepsilon_{Im}(\omega) = \varepsilon_{Im_{ycm}} + \frac{2}{3\varepsilon_0} \frac{\mu_\Sigma^2}{I_\Sigma} \cdot \frac{2\beta\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 - (2\beta\omega)^2} \cdot N;$$

где: $\varepsilon_{Re_{ycm}}$ и $\varepsilon_{Im_{ycm}}$ – численные значения разбираемых характеристик, установившиеся за счет ранее произошедшей реализации упругих видов поляризации; N – концентрации клатратов, которые, в предположении, что рассматриваемый конечный объем воды заполнен только пятимолекулярными конгломератами, могут быть рассчитаны по формуле (7):

$$N = \frac{\rho}{5(2m_H + m_O)aem}, \quad (7)$$

где: ρ – физическая плотность воды; aem – атомная единица массы, равная $9,109543 \cdot 10^{-31}$ кг.

Стоит отметить, что наличие единственной полосы поглощения, практически наблюдаемой в области частотных оптических спектров обыкновенной воды, соответствующей установлению ее релаксационных колебаний [12], предполагает существование экстремума функции $\chi(\omega)$, поиск которого, во-первых, привел к громоздкости конечных расчетных формул, а, во-вторых, в



очередной раз доказал сложность зависимости оптических показателей от их собственных и динамических параметров, предопределив необходимость проведения дальнейших расчетов и соответствующего моделирования с диэлектрической проницаемостью частиц.

Таким образом, для выражения динамических параметров ω_0 и β релаксационного процесса через частоту его резонанса, необходимо найти экстремум частотной функции $\varepsilon_{\text{im}}(\omega)$, в результате чего может быть получена зависимость [13] коэффициента затухания колебаний от их собственной частоты, а также частоты резонанса в виде (8):

$$\beta = \sqrt{\frac{\omega_0^4}{4\omega_{\text{рез}}^2} + \frac{\omega_0^2}{2} - \frac{3\omega_{\text{рез}}^2}{4}}, \quad (8)$$

где: $\omega_{\text{рез}}$ – соответствующая резонансная частота, экспериментально наблюдаемая на физическом спектре $\varepsilon_{\text{im}}(\omega)$ воды.

Для определения величин $\varepsilon_{\text{Re усн}}$ и $\varepsilon_{\text{Im усн}}$ необходимо преобразовать имеющиеся массивы контрольных данных [14] длинноволновых спектров $n(\lambda)$ и $\chi(\lambda)$ в эквивалентные им частотные характеристики $\varepsilon_{\text{Re}}(\omega)$ и $\varepsilon_{\text{Im}}(\omega)$ на основании формул (9), затем определить минимальное значение показателя поглощения воды, непосредственно предшествующее его максимуму, характеризующее начало релаксационных процессов, которому будут соответствовать искомые значения $\varepsilon_{\text{Re усн}}$ и $\varepsilon_{\text{Im усн}}$.

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Re}}(\omega) &= n^2(\omega) - \chi^2(\omega); \\ \varepsilon_{\text{Im}}(\omega) &= 2n(\omega)\chi(\omega), \\ \omega &= \frac{2 \cdot \pi \cdot c}{\lambda}, \end{aligned} \quad (9)$$

где: c – скорость света в вакууме.

Стоит отметить, что максимальному значению показателя $\chi(\lambda)$ в области релаксационной поляризации соответствует частота поглощения, в свою очередь становится очевидным, что частота собственных колебаний ω_0 находится в следующем диапазоне ее допустимых значений:

$$\omega_{\text{погл}} < \omega_0 < \omega_{\text{усн}} \quad (9)$$

Остается лишь подобрать такое значение ω_0 , которому соответствует минимальное расхождение между каждой из моделируемых частотных характеристик комплексной диэлектрической проницаемости и ее контрольным спектром. Таким образом, в выражении (1) оказываются известны значения всех параметров, необходимых для осуществления практического моделирования диэлектрических спектров обыкновенной воды в области релаксационной поляризации.

Имитационное моделирование частотных спектров изучаемых процессов

В рамках проведенного вычислительного эксперимента были рассчитаны

частотные характеристики комплексной диэлектрической проницаемости гипотетической модели полностью структурированной воды трех типов: заполненной исключительно высокоэнергетическими тетраэдрическими конгломератами (см. рис. 4); наводненной только низкоэнергетическими пятимолекулярными образованиями (см. рис. 5); а также в виде смеси высоко- и низкоэнергетических конгломератов с процентным содержанием последних – 7 % (см. рис. 6).

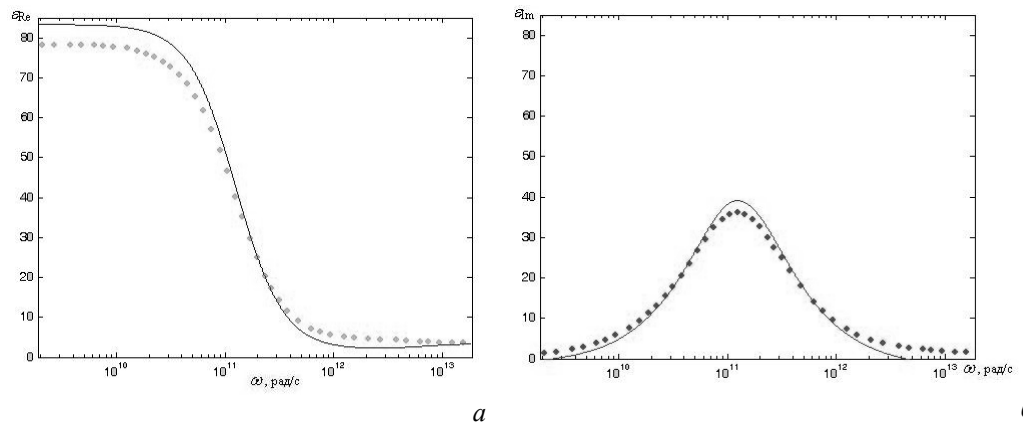


Рис. 4. Спектр диэлектрической проницаемости релаксационной поляризации массива воды, целиком состоящей из высокоэнергетических конгломератов: а) вещественная часть; б) мнимая часть

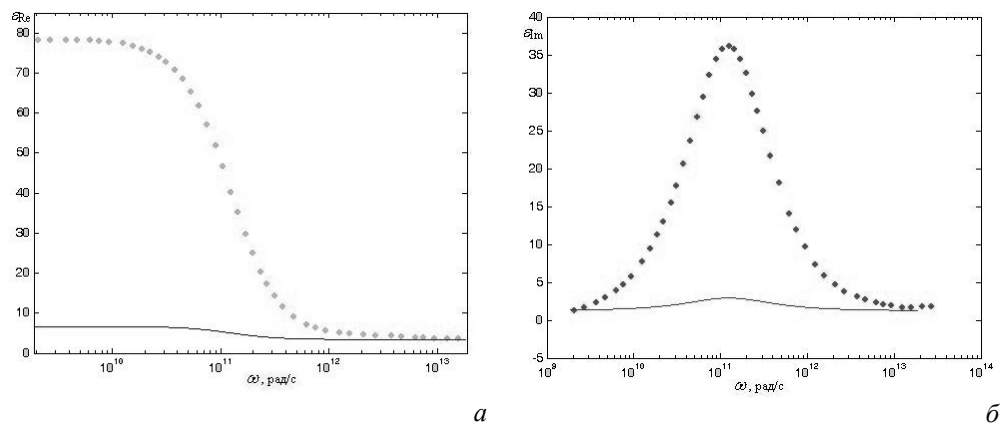


Рис. 5. Спектр диэлектрической проницаемости релаксационной поляризации массива воды, заполненной исключительно низкоэнергетическими конгломератами: а) вещественная часть; б) мнимая часть

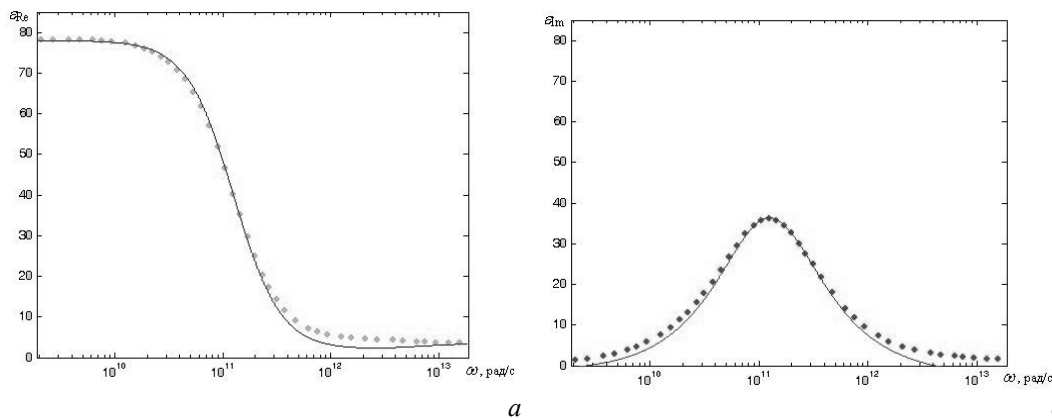


Рис. 6. Расчетный спектр диэлектрической проницаемости массива воды с учетом оптимизации процентного содержания высоко- и низкоэнергетических конгломератов в области установления релаксационной поляризации:
а) вещественная часть; б) мнимая часть

Анализ соответствия расчетных кривых $\varepsilon'_{Re}(\omega)$ и $\varepsilon''_{Im}(\omega)$ точечным массивам контрольных данных физических экспериментов на рис. 4 и рис. 5, позволяет сделать вывод о том, что для элементарного объема воды, целиком состоящего из высокоэнергетических тетраэдрических конгломератов, результирующие диэлектрические характеристики превышают физически измеряемые поляризационные свойства обыкновенной воды. Для случая состава только из низкоэнергетических конгломератов воды, экспериментальные кривые оказываются на несколько порядков ниже, чем для ее обычного состояния. Таким образом, становится очевидным, что в своем обычном состоянии вода представляет собой смесь из ее высокоэнергетических и низкоэнергетических разновидностей тетраэдрических конгломератов. При этом оптимальное процентное содержание каждого вида было определено в рамках вычислительного эксперимента путем минимизации расхождения экспериментальных и контрольных кривых.

Заключение

Во-первых, использование кибернетической модели (1) с учетом зависимостей (2), (3), (6), (8), синтезированных для разбираемых процессов релаксационных колебаний, позволяет получить частотные спектры, наиболее адекватные их физическим аналогам.

Во-вторых, анализ имитационных спектров, полученных в ходе моделирования соответствующих характеристик, позволяет раскрыть сущность молекулярного состава обыкновенной воды – ее полная структуризация в виде высокоэнергетических и низкоэнергетических тетраэдрических конгломератов, основная часть которых – высокоэнергетические образования.



Библиографические ссылки

1. *Вода*: Структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет / Ю. М. Кесслер, В. Е. Петренко, А. К. Лященко. – М.: Наука, 2003.
2. *Зацепина Г. Н.* Физические свойства и структура воды. – М.: МГУ, 1998.
3. *Габуда С. П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982.
4. *Поплавко Ю. М.* Физика диэлектриков. – Киев: Вища школа, 1980.
5. *Сергеев В. И.* Влияние химического состава, фазового и структурного состояния на свойства материалов: Учеб. пособие. – Уфа: УГАТУ, 2000.
6. *Еремина В. В.* Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. I // Информатика и системы управления. – 2007. – № 1 (13).
7. *Еремина В. В.* Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. II // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2 (14).
8. *Упругая* электронная поляризация конденсированных диэлектриков / И. Е. Еремин, В. В. Еремина, Н. С. Костюков, В. Г. Моисеенко // Доклады Академии наук. – 2010. – Т. 432. – № 5.
9. *Еремина В. В.* Имитационные модели релаксационной поляризации воды. III // Информатика и системы управления. – 2008. – № 4 (18).
10. *Еремина В. В., Уляхина Д. А.* Имитационное моделирование электронного строения трехмерных многомoleкулярных кластеров воды // Информатика и системы управления. – 2010. – № 3 (25).
11. *Еремина В. В., Уляхина Д. А.* Имитационное моделирование структуры пяти-мoleкулярных конгломератов воды // Информатика и системы управления. – 2010. – № 4 (26).
12. *Золотарев В. М., Морозов В. Н., Смирнова Е. В.* Оптические постоянные природных и технических сред: Справочник. – Л.: Химия, 1984.
13. *Еремин И. Е., Еремина В. В., Уляхина Д. А.* Метод расчета динамических параметров поляризационных процессов // Информатика и системы управления. – 2011. – № 3 (29).
14. *Segelstein D. J.* The complex refractive index of water: M. S. Thesis. University of Missouri, Kansas City, 1981.