

## ОБЕРТАННЯ МОЛЕКУЛ ВОДИ ЯК РУХ СФЕРИЧНОГО МАЯТНИКА В НЕОДНОРІДНОМУ ПОЛІ СИЛ

**М.Т. Малафаєв**

*Проведено розрахунки та проаналізовано особливості обертальних коливань молекул води на прикладі сферичного маятника в неоднорідному полі сил тяжіння. Показано, що зі збільшенням кута вигину водневих зв'язків та ступеня неоднорідності в цьому полі частота обертань зменшується. Оцінено неоднорідність поля сил для молекул води.*

**Ключові слова:** обертальні коливання молекул води, сферичний маятник, неоднорідне поле сил.

## ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ ВОДЫ КАК ДВИЖЕНИЕ СФЕРИЧЕСКОГО МАЯТНИКА В НЕОДНОРОДНОМ ПОЛЕ СИЛ

**Н.Т. Малафаев**

*Проведены расчеты и проанализированы особенности колебаний молекул воды на примере сферического маятника в неоднородном поле сил притяжения. Показано, что с ростом угла изгиба водородных связей и степени неоднородности поля частота вращательных колебаний в этом поле уменьшается. Оценена неоднородность поля сил для молекул воды.*

**Ключевые слова:** вращательные колебания молекул воды, сферический маятник, неоднородное поле сил.

## ROTATION OF WATER MOLECULES AS THE MOTION OF SPHERICAL PENDULUM IN THE INHOMOGEN FIELD FORCES

**N. Malafayev**

*The calculations are performed and the features of water molecules' rotational vibrations are analyzed on the example of spherical pendulum in a field of inhomogeneous attraction forces by the form  $F = G \cdot \cos^n \theta$ . It is shown that the increase of the of field inhomogeneity degree  $n$  and bend angle of hydrogen bonds  $\theta$  causes decrease of rotational oscillation frequency in this field. At the same time the phase shift of ellipse trajectories' axes increases. The inhomogeneity of the field forces for water molecules, which corresponds to the degree  $n \approx 8$  is estimated. This value may correspond to the resultant action of attraction and repulsion forces in Lennard – Jones's potential. It is shown that for this degree of field inhomogeneity nearby the critical temperature of water, the conditions for the rapid growth of hydrogen bonds' bends and breaks between the water molecules is observed.*

**Keywords:** *rotational vibrations of water molecules, spherical pendulum, inhomogeneous field forces.*

**Постановка проблеми у загальному вигляді.** Вода є основним інгредієнтом харчових продуктів та має багато особливостей. Властивості речовини залежать як від взаємодій між її атомами й молекулами, так і від їх коливальних спектрів та числа коливальних мод, які розглядаються в межах теорії ефекту Яна-Телера (ЕЯТ) [1]. Ці особливості води зумовлені наявністю лібраційних (обертальних двовимірних) коливань її молекул [2], що призводять до вигину водневих зв'язків (*H*-зв'язків) у ній. Унаслідок цих вигинів сили між молекулами зменшуються і обертання протонів молекул навколо осей *H*-зв'язків відбуваються у неоднорідному силовому полі тяжіння. Це веде до зміни динаміки вигину *H*-зв'язків молекул води та властивостей води з нагріванням і потребує оцінки цієї неоднорідності.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На сьогодні існує багато праць та оглядів із комп'ютерного експерименту для молекул води методом молекулярної динаміки [3; 4]. Проте в них розглядаються параметри системи молекул, що усереднені за час значно більший, ніж час одного коливання молекули, та не аналізується власний рух атомів молекули води протягом періоду коливань або проводиться усереднення параметрів за допомогою квантової статистики [5]. Це не дозволяє більш докладно розглянути взаємодії між молекулами, отримати траєкторії обертального руху молекул води та її протонів, проаналізувати вигини водневих зв'язків, інші особливості та їх вплив на властивості води.

**Мета статті.** Для розгляду особливостей обертальних лібраційних коливань молекул води в неоднорідному полі сил, що супроводжуються вигинами їх водневих зв'язків, запропоновано провести моделювання цих коливань на прикладі сферичного маятника в неоднорідному полі сил тяжіння та зіставити одержані параметри з відомими параметрами обертального руху молекул води.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Задамо неоднорідне силове поле за наявності вигину *H*-зв'язків на кут  $\theta$  як  $F = G \cdot \cos^n \theta$ . Коли  $G = mg$  та  $n = 0$  одержимо рівняння для звичайного сферичного маятника в однорідному гравітаційному полі. Для випадку даного неоднорідного силового поля  $F$  були одержані рівняння руху маятника в полі тяжіння для кутів  $\theta$  та  $\varphi$  у сферичних координатах:

$$\ddot{\theta} = \sin \theta \left( \dot{\varphi} \cos \theta - \frac{g}{l} \cos^n \theta \right),$$

$$\ddot{\phi} = 2\dot{\phi}\dot{\theta}\frac{\cos\theta}{\sin\theta}. \quad (1)$$

Бачимо, що ці рівняння відрізняються від формул для звичайного сферичного маятника лише множителем  $\cos^n\theta$ . Під час виведення формул враховувалося, що сила, яка діє на маятник, на сферичній поверхні руху буде зменшуватися за заданим законом  $F = G \cdot \cos^n\theta$ .

Чисельні розрахунки коливань сферичного маятника за цими рівняннями та за різних ступенів неоднорідності поля  $n$  проведені в пакеті *MatLab*. На рисунку 1 (а-г) наведено траєкторії руху маятників за різних значень неоднорідності поля  $n$  та за постійних значень початкових параметрів для всіх: кута  $\theta_0 = 0,3$  радіан, швидкості по  $\phi$ :  $v_\phi = 1,5$  м/с, довжини маятника  $l = 1$  м, прискоренні сил тяжіння  $g = 10$  м/с<sup>2</sup>. Час запису траєкторій підібрано так, щоб траєкторії були замкненими та симетричними – як при  $n = 2$  та 4, якщо це було можливим.

Для звичайного сферичного маятника (рис. 1а,  $n = 0$ ) характерна наявність фази повороту його траєкторії руху – еліпса у напрямку руху. Ці зміщення еліпса по фазі пропорційні його площі [6]. Так, якщо  $\theta_0$  та  $v_\phi$  будуть втричі меншими, ці зміщення по фазі повороту для  $n = 0$  будуть досить малими – близько 2°. З рис. 1 бачимо, що зі зростанням ступеня неоднорідності  $n$  зміщення по фазі зростають приблизно у  $n$  разів, а самі еліпси розширюються, особливо для  $n = 8$ , коли ці траєкторії набувають кvasолеподібної форми. Але для менших початкових значень  $\theta_0$  та  $v_\phi$  траєкторії руху залишаються еліпсами. Причому, за рахунок великих зміщень по фазі для  $n = 4$  та 8 утворюються ніби додаткові оберти маятника. Також бачимо, що зі зростанням ступеня  $n$  зростають максимальні радіуси руху, а для  $n = 8$  ще й зростають проміжні радіуси.

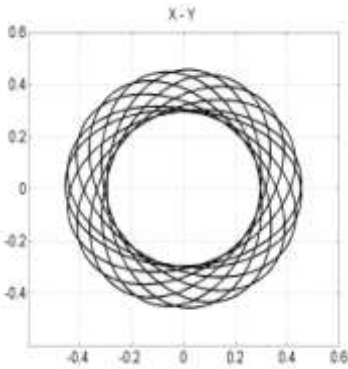
Ці особливості пов'язані з повільним зменшенням швидкості маятника у верхніх точках траєкторії за умови зростання ступеня  $n$ , що призводить до більшого часу перебування маятника в цих точках, більших зміщень по кутах  $\theta$  і  $\phi$  у цих точках та відповідно до більших зміщень траєкторій по азимутальному куту  $\phi$  та до розширювань еліпсів.

Найбільш відомим варіантом сферичного маятника є конічний маятник, коли його траєкторії є колами, а підвіс описує в просторі конуси. Частота обертань конічного маятника в неоднорідному силовому полі описується рівнянням

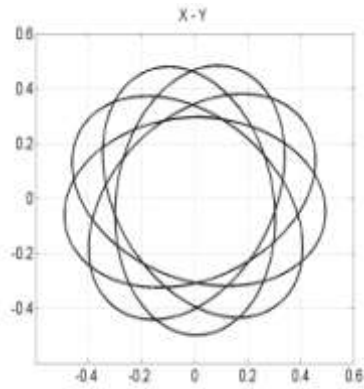
$$\omega = \sqrt{\frac{g}{l \cos^{1-n}\theta}}. \quad (2)$$

Швидкість обертання конічного маятника знайдемо з умови рівноважного кута  $\theta$  в обертовій системі координат із відношення відцентрової сили інерції  $F_c$  та сили тяжіння  $G$ :

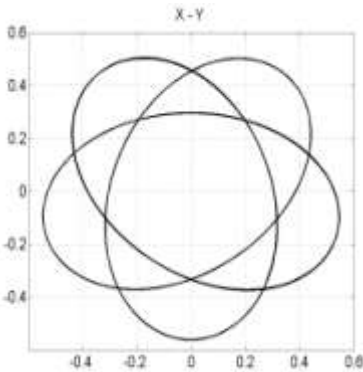
$$\operatorname{tg}\theta = \frac{F_c}{G} = \frac{v^2}{gl \sin \theta \cos^n \theta}.$$



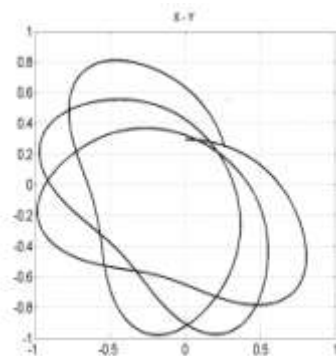
а)  $n = 0$



б)  $n = 2$



в)  $n = 4$



г)  $n = 8$

**Рис. 1.** Траскторії руху маятників для неоднорідного силового поля  $F = G \cdot \cos^n \theta$  за різних значень ступеня  $n$  та за однакових початкових параметрів для  $\theta_0 = 0,3$  рад та  $v_0 = 1,5$  м/с

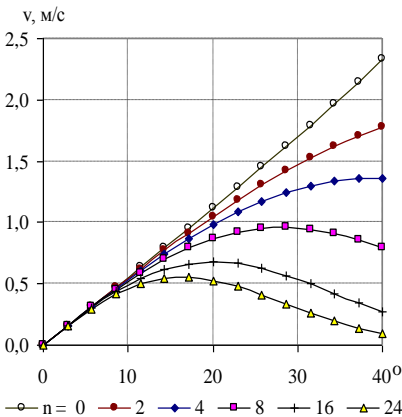
Звідси знаходимо значення для швидкості обертання конічного маятника в неоднорідному силовому полі:

$$v = \sin \theta \sqrt{gl \cos^{n-1} \theta}. \quad (3)$$

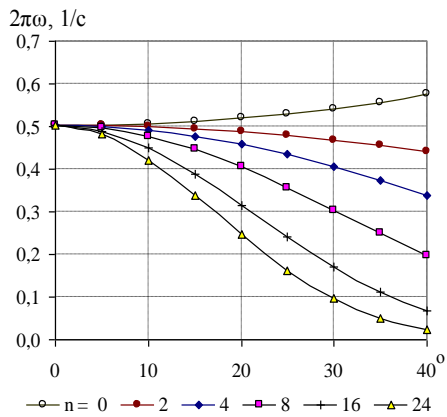
На рисунках 2 і 3 наведено дані параметри руху нашого маятника від кута  $\theta$  за різних значень неоднорідності поля із ступенем  $n$ .

На рис. 2 бачимо майже лінійне зростання швидкості обертання конічного маятника від кута  $\theta$ . Зі зростанням ступеня  $n$  швидкість зі збільшенням кута  $\theta$  зменшується і для  $n = 4$  й більше бачимо появу максимуму швидкості. Таким чином, у неоднорідному силовому полі кут  $\theta$  та радіус обертання зростають, що пояснює цей ефект на рис. 1 (а-г).

Радіуси кола руху конічного маятника на початку зростають пропорційно куту  $\theta$ , а потім зближуються із зростанням кута для конічного маятника в однорідному полі та розширюються, якщо поле неоднорідне. Також теоретично для великих значень ступеня  $n$  можуть існувати два рішення для кута  $\theta$  для швидкостей менших за максимальну, але ці другі рішення для молекул води видимо недосяжні.



**Рис. 2.** Розрахунок швидкостей обертання конічного маятника від кута  $\theta$  за різних значень ступеня  $n$



**Рис. 3.** Розрахунок частот обертань  $\omega$  конічного маятника від кута  $\theta$  за різних значень ступеня  $n$

На рис. 3 бачимо зростання частоти обертання конічного маятника від кута  $\theta$  в однорідному полі ( $n = 0$ ) та зменшення її в неоднорідному полі ( $n > 1$ ). З формули (2) видно, що при  $n = 1$  частота обертання не змінюється від кута  $\theta$  та відповідає частоті математичного маятника.

Причиною зменшення частоти обертань зі збільшенням кута  $\theta$  при  $n > 1$  є зменшення сил тяжіння, що веде до зменшення швидкості руху маятника у верхніх точках траєкторії (3) у неоднорідному полі (рис. 2) і яке зростає з кутом  $\theta$ . Дане зменшення обертальних (лібраційних) частот із підвищенням температури спостерігається експериментально в інфрачервоних спектрах поглинання молекул води [7].

Одержані параметри цікаво зіставити з відомими параметрами молекули води. Величину кута вигину  $H$ -зв'язку можна розрахувати за експериментальною формулою [7]

$$\theta = \sqrt{212 + 1.33t} . \quad (4)$$

Згідно з цією формулою в інтервалі температур  $0 \dots 130^\circ\text{C}$  кут вигину  $\theta$  збільшується на  $5^\circ$  – від  $14,6^\circ$  до  $19,6^\circ$ . Якщо вважати, що у воді, як і в газах, зберігається пропорційність між температурою та квадратом швидкості руху, то швидкість руху молекули на даному інтервалі температур зростає в  $\sqrt{273 + 130} / \sqrt{273} = 1,21$  рази. За формулою (3) та рис. 2 ця зміна швидкості для кутів вигину  $H$ -зв'язків  $\theta$  ( $14,6^\circ \dots 19,6^\circ$ ) відповідає ступеню  $n \approx 8$ .

Такий ступінь близький до вандерваальсової взаємодії ( $n = 6$ ). Також цей ступінь наближений, хоча дещо менший за ступінь відштовхування в потенціалі Ленарда-Джонса. Можливо, що ця величина відповідає результуючій дії сил тяжіння та відштовхування в потенціалі Ленарда-Джонса. Це можна пояснити наявністю в молекул води крім вандерваальсового інших механізмів взаємодій, факторів Хема зменшення взаємодій під час кооперативних коливань молекул [1].

На рис. 2 для ступеня  $n = 8$  бачимо при куті  $\theta \approx 28^\circ$  наявність максимуму швидкості. Цей кут у межах похибки дуже близький до кута  $\theta = 26,6^\circ$ , що відповідає вигину  $H$ -зв'язку за формулою (4) для критичної температури води  $374^\circ\text{C}$ . Таким чином, можна чекати, що поблизу критичної температури води спостерігаються умови для швидкого

збільшення вигину кута  $\theta$  та розриву  $H$ -зв'язків майже без зростання швидкостей обертання протонів молекул води.

Треба відзначити, що обертальні коливання молекул води насправді будуть більш складними, оскільки це багаточастотні коливання [2]. Але це не повинно суттєво змінити загальні висновки цієї роботи.

### **Висновки.**

1. Проведено розрахунки та проаналізовано особливості коливань молекул води на прикладі сферичного маятника у неоднорідному полі сил тяжіння.

2. Показано, що зі збільшенням кута  $\theta$  вигину водневих зв'язків та ступеня  $n$  неоднорідності поля зменшуються швидкість та частота обертань.

3. Оцінено неоднорідність поля сил ( $n \approx 8$ ) за даними експерименту для молекул води, яка добре узгоджується з іншими властивостями води.

### **Список джерел інформації / References**

1. Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. / I. V. Bersuker. – Plenum. New York, 319 [Москва: Наука, 1987. – 344 с.]

2. Малафаєв Н. Т. О взаємодіях і динаміці молекул в чистій воді / Н. Т. Малафаєв // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. - № 4/8 (52). - С. 48–58.

3. Маленков Г. Г. Структура і динаміка жидкої води / Г. Г. Маленков // Журнал структурної хімії. – 2006. – Т. 47. – С. 5–35.

4. Структури ґраток водородних зв'язків і динаміка молекул води в конденсованих водних системах / В. П. Волошин [и др.] / Російський хімічний журнал. – 2001. – Т. 65, №3. – С.31–37.

5. Криокристали / под ред. Б. Е. Веркина – К. : Наук. думка, 1983. – 526 с.

6. Крылов А. Н. Лекции по приближенным вычислениям /А. Н. Крылов . – 6-е изд. - М.: Гостехиздат, 1954. – 400 с.

7. Эйзенберг, Д. Структура и свойства воды: [пер. с англ.] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман . – Л. : Гидрометеиздат, 1975. – 280 с.

Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. / I. V. Bersuker. – Plenum. New York, 319 [Moscow; *Nauka*, 1987, 344 p.]

Malafayev N.T. (2011) About the interactions and dynamics of molecules in clean water, [“O vzaimodejstvijah i dynamyke molekul v chystoy vode” *Skhidno-Yevropeys'kyj zhurnal peredovykh tekhnolohiy*] // Eastern-European journal of enterprise technologies, p. 48-58.

Malenkov G. G. (2006) Structure and dynamics of liquid water /Journal structural chemistry [“Struktura i dinamika zhidkoj vody”, *Zhurnal strukturnoj himii*], p. 5-35.

“The structure of the grids of hydrogen bonds and dynamics of water molecules in condensed water systems “/Russian chem. journal, Voloshin B. N., Zheligovskaya E. A., Malenkov G. G., Naberukhin Ju.I., Tytik D.L. [“Struktury setok vodorodnyh svyazej i dinamika molekul vody v kondensirovannyh vodnyh sistemah”, *Rossijskij himich. zhurnal*] p. 31-37.

Cryocrystals (1983)/ Ed. Verkin B. E. [“Kriokristally” / pod red. B. E. Verkina] – *Naukova Dumka*, Kiev, 526 p.

Krylov A.N. (1954) “Lectures on approximate calculations” 6th ed. [“Lekcii po priblizhennym vychislenijam” 6-e izd.] : Gostehizdat, Moscow, 400 p.

Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005), 2th ed. “The structure and properties of water”. Oxford University press, 308

**Малафасв Микола Тимофійович**, канд. фіз. - мат. наук, доц., кафедра енергетики та фізики, Харківський державний університет харчування та торгівлі. Адреса: вул. Клочківська 333, м. Харків, Україна, 61051. Тел.: (057) 349-45-00, 098-96-500-68, e-mail: mnt49@mail.ru

**Малафасв Николай Тимофеевич**, кандидат физ.-мат. наук, доц., кафедра энергетики и физики, Харьковский государственный университет питания и торговли. Адрес: ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051. Тел.: (057) 349-45-00, 098-96-500-68, e-mail: mnt49@mail.ru

**Malafayev Nikolay**, PhD, associate professor, department of energetics and physics, Kharkiv State University of Food Technology and Trade. Address: Klochkivska st. 333, Kharkiv, Ukraine, 61051. Tel.: (057) 349-45-00, e-mail: mnt49@mail.ru

*Рекомендовано до публікації д-ром хім. наук, проф. О.І. Торяником.  
Отримано 15.03.2014. ХДУХТ, Харків.*