

3. Кухар В. П. Біоресурси – потенціально сировина для промислового органічного синтезу / В. П. Кухар // Катализ и нефтехимия : сб. науч. трудов. – 2007. – № 15.

4. Гринченко О. А. Научное обоснование и разработка технологии кулинарной продукции с использованием полуфабрикатов функциональных композиций на основе полисахаридов : дис. ... доктора техн. наук : 05.18.16 / Гринченко О. А. – Х., 2005. – 380 с.

5. Серегин С. Н. Продукция из крахмалсодержащего сырья в балансе сахаристых веществ России / С. Н. Серегин // Пищевая промышленность. – 2004. – № 1. – С. 48–54.

6. [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <<http://pidruchniki>>.

7. Інноваційні технології виробництва харчової продукції масового споживання : монографія / П. П. Пивоваров [та ін.] ; Харк. держ. ун-т харч. та торгівлі. – Х., 2011. – 444 с.

Отримано 01.11.2013. ХДУХТ, Харків.

© М.Б. Колесникова, С.С. Андрєєва, 2013.

УДК 531.53: 539.194

М.Т. Малафасв, канд. фіз.-мат. наук

МОДЕЛЮВАННЯ ЛІБРАЦІЙНИХ КОЛИВАНЬ МОЛЕКУЛ ВОДИ

Проведено розрахунки та проаналізовано особливості двовимірних обертальних мод коливань молекул води як фізичного та конічного маятників. Розглянуто умови перетворення незалежних двочастотних обертальних коливань у єдині зв'язані для конічного маятника. Аналогічно, слід очікувати на стабілізацію колових обертань протонів навколо осей водневих зв'язків у воді.

Проведены расчеты и проанализированы особенности двумерных вращательных мод колебаний молекул воды как физического и конического маятников. Рассмотрены условия превращения независимых двухчастотных колебаний физического маятника в единые связанные для конического. Аналогично, следует ожидать стабилизации круговых вращений протонов вокруг осей водородных связей в жидкой воде.

Features of two-dimensional rotational modes for water molecules' librations are calculated and analyzed by examples of physical and conical pendulum. Transformation conditions for independent dual-frequency oscillations of physical pendulum into a single cohesive for conical pendulum is observed. We should similarly expect stabilization of protons' circular spins around the axes of hydrogen bonds in liquid water.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Невід'ємним компонентом харчових продуктів є вода. Але й досить її властивості не до кінця відомі. Властивості речовини залежать як від взаємодії між її атомами та молекулами, так і від їх коливальних спектрів та числа коливальних мод, які розглядаються у рамках теорії ефекту Яна-Телера (ЕЯТ) [1]. Проблема коливальних спектрів гостро стоїть для молекул у рідкому стані, бо й досі побутує думка про їх хаотичний тепловий рух. Згідно з теоремою Яна-Телера [1] у багатоатомних системах лінійні зв'язки звичайно нестійкі та згинаються (статично, а з нагріванням – динамічно). Для води розглядаємо водневі зв'язки між молекулами та їх динамічні вигини [2]. Сучасна теорія ЕЯТ розглядає особливості коливань атомів і молекул, їх вплив на властивості та структурні фазові перетворення в ній. Високотемпературна фаза має нові кооперативні моди, які в низькотемпературній фазі були хаотичними та загасаючими.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На даний час є велика кількість праць та оглядів із комп'ютерного експерименту для молекул води методом молекулярної динаміки [3-4]. Проте у них розглядаються параметри системи молекул, що усереднені за часи значно більші ($> 1 \dots 1000$ пс), ніж час одного коливання молекули та не аналізується рух молекул протягом періоду коливань. На жаль, у цих та інших працях не враховується низка взаємодій сусідніх атомів та наявність колективних коливань молекул [1; 2]. Це не дозволяє отримати та проаналізувати траєкторії руху протонів молекул води.

У праці [2] проведено аналіз нових коливальних мод для рідкої води (порівняно з льодом) і показано, що це є лібраційні коливання молекул. Такими коливаннями молекул води є їх двовимірні обертальні коливання відносно власних осей молекули x ; y ; z [2; 5]. Ці коливання супроводжуються також обертаннями протонів молекул води навколо осей водневих зв'язків і призводять до динамічних вигинів цих зв'язків унаслідок відцентрових сил інерції, що діють на них. Обертальні коливання належать до зсувних, а тому зменшення до нуля статичного модуля зсуву в рідкій фазі сприяє зростанню амплітуд цих коливань. Внаслідок значної різниці власних моментів інерції молекули води [5] вона має 3 власні частоти коливань.

За наявності зв'язку між модами коливань або за великих сил інерції ми можемо отримати траєкторії у вигляді кіл або еліпсів, як це передбачалося в [2]. Дана ситуація повинна реалізовуватися в рідкій воді, коли кінетична теплова енергія протонів із нагріванням зростає, а сили водневих зв'язків, як величина потенційної енергії взаємодії між молекулами, при плавленні льоду зменшується приблизно вдвічі [5].

Причиною цього є зростання кінетичної енергії протонів, що призводить до появи динамічних вигинів цих зв'язків і значного ослаблення при цьому обмінної взаємодії між молекулами [6].

Таким чином, властивості рідкої води та низка її аномалій зумовлені наявністю лібраційних мод коливань молекул, які супроводжуються динамічними вигинами водневих зв'язків [2]. Проте в літературі відсутні розрахунки таких коливань та їх аналіз.

Мета та завдання статті. Метою даної роботи є визначення фізичних умов перетворення незалежних обертальних багаточастотних коливань молекул води в рідкій фазі в єдині, зв'язані та кооперативні. Досягнення мети роботи проведено шляхом розрахунку коливань і аналізу особливостей двовимірних обертальних зв'язаних мод молекул на прикладі фізичного та кінчного маятників в умовах перетворення незалежних багаточастотних обертальних коливань протонів у єдині зв'язані кругові обертання їх навколо осей водневих зв'язків.

Виклад основного матеріалу дослідження. У повному обсязі дане завдання є тривимірним і з великим числом ступенів свободи для всіх молекул і атомів. Тому в першому наближенні запропоновано розглянути власні коливання лише однієї молекули в однорідному полі сил і спростити завдання до двовимірного – з обертанням мас навколо однієї осі. Це відповідає обертанню протонів молекули лише навколо її осі z , що проходить по бісектрисі між протонами молекули води. Припускаємо нерухомість точок закріплення центру тяжіння молекули і сусідніх молекул, тобто, відсутність коливань сусідніх молекул. Це дозволяє перейти до моделі маятника з коливаннями відносно однієї осі у полі сил тяжіння. При цьому задіюються лише два з трьох власних моментів інерції молекули, що також спрощує завдання. Заміна атом-атомного потенціалу взаємодії полем сили тяжіння, що відповідне переміщенню заряду сусідньої молекули на значну відстань і появи однорідного силового поля та однієї точки мінімуму потенціалу для нього, не може якісно змінити картину власних коливань маятника.

Таким чином, у результаті розглядається модель двочастотного маятника, що здійснює вільні коливання, що не затухають подібно до двочастотного фізичного маятника. Найбільшою фізичною проблемою для цього завдання є визначення механізмів, що відповідають за появу зв'язку між двома спочатку незалежними власними коливаннями молекули. У разі відсутності такого зв'язку ці коливання будуть незалежними, і описуватися як фігури Лісажу. Тому необхідно проаналізувати причини і умови перетворення двочастотного фізичного маятника на кінчний, який здійснює вже не незалежні двочастотні коливання, а єдині загальні кругові обертання.

Спочатку необхідно уточнити рівняння руху з урахуванням всіх сил зв'язків. Такою зв'язуючою силою при складних коливаннях мас із великою кінетичною енергією будуть сили інерції, зокрема, відцентрова сила, що діє радіально до осі зв'язку. В певних умовах, які потрібно уточнити, ця сила буде призводити до переваги кінетичної енергії протонів над силами притягання між молекулами. В результаті протони будуть рухатися по колу навколо осей зв'язків, а радіус-вектори до них із центру тяжіння молекул описувати конуси. Тому запропоновано записати рівняння руху кінцевого фізичного маятника з урахуванням двох моментів інерції та моменту обертання відцентрової сили. Внаслідок складності аналітичного розв'язку даного рівняння запропоновано його розв'язок чисельним інтегруванням, що аналогічно до моделювання руху методом молекулярної динаміки [7].

Розрахунки частот власних коливань фізичного маятника проводяться рішенням диференціального рівняння руху. Власні частоти ω_i і періоди коливань T_i фізичного маятника (I_i – власний момент інерції тіла /молекули) дорівнюють:

$$\omega_i = \frac{2\pi}{T_i} = \sqrt{\frac{mgl}{I_i}}.$$

Аналогічно частота коливань математичного маятника дорівнює

$$\omega_o = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{g}{l}}. \quad (1)$$

Чисельні розрахунки коливань двочастотних математичних і фізичних маятників, проведені в пакеті MatLab, вказують на незалежність їх коливань. Так, якщо частоти ω_i по осях незалежні, кратні та відрізняються вдвічі, а початкові фази коливань нульові – ми отримаємо траєкторії руху (фігури Лісажу) у вигляді вісімок (рис. 1).

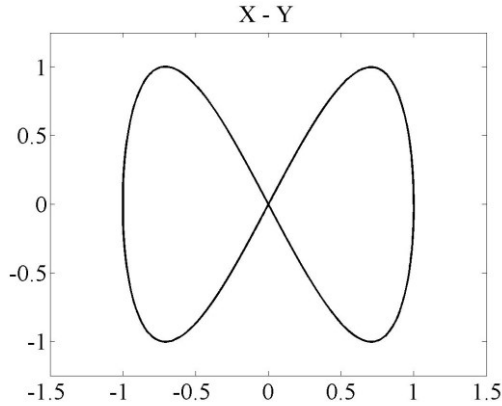


Рисунок 1 – Траєкторія коливань двочастотного маятника з кратними частотами по вертикалі та горизонталі рисунка $\omega_b:\omega_r = 2:1$

Ситуація змінюється для конічного маятника, що має точку підвісу C , постійну довжину маятника l , кут у вершині конуса α і кругові траєкторії руху для його маси m із швидкістю v (рис. 2). Цей маятник має велику кінетичну енергію обертання, а його рівноважний кут α в обертовій системі координат визначається співвідношенням (2) – відношенням відцентрової сили інерції F_c і сили тяжіння P (де сила P – аналог сили тяжіння між молекулами).

$$F_c = mv^2 / r = m\omega^2 r = m\omega^2 l \sin \alpha,$$

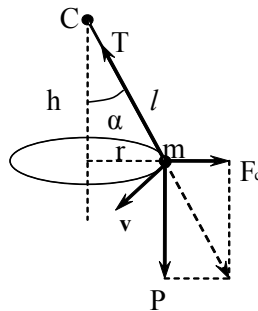


Рисунок 2 – Сили і траєкторія обертання для конічного маятника

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{F_c}{P} = \frac{m \omega^2 l \sin \alpha}{mg} = \frac{\omega^2 l \sin \alpha}{g}. \quad (2)$$

Частота коливань конічного маятника дорівнює

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = \sqrt{\frac{g}{l \cos \alpha}} = \sqrt{\frac{g}{h}}. \quad (3)$$

Розрахунки коливань двочастотного конічного фізичного маятника з $l = 1$ м, $m = 0,1$ кг і різними власними частотами по вертикалі та горизонталі рисунка $\omega_b : \omega_r \approx 2...5:1$ і початковими поперечними швидкостями $v_{ор} = 0,125; 0,25; 0,5$ м/с наведені на рис. 3. Початкові радіуси траєкторій визначалися за формулою (2). Бачимо, що орбіти являють собою кола з радіусами, які практично пропорційні початковій швидкості. Загальна частота обертання для конічного маятника була дещо вище найменшої власної частоти математичного маятника ω_0 і узгоджувалася зі співвідношенням (3).

Обговорення результатів. Період коливань конічного маятника (3) залежить від висоти конуса h і лише при $\alpha = 0$ співпадає з періодом математичного маятника (1). А тому, частота і швидкість у нього більші, ніж у математичного маятника. Якщо для механічного або фізичного маятників середні значення потенційної і кінетичної енергій рівні та взаємоперетворюються, то для конічного маятника кінетична енергія буде завжди більша, ніж потенційна приблизно в $1/\cos \alpha$ разів. Це зумовлено ненульовою кінетичною енергією у верхніх точках траєкторії (де для математичного і фізичного маятників вона нульова). Тому не можна говорити, що рух конічного маятника зумовлено лише складанням коливань по двох взаємно перпендикулярних осях бо кінетична енергія та загальна частота обертання зростають (3). Ця ситуація змінюється ще більш сильно для двох власних коливань із різними частотами (рис. 3), коли частота обертання стає загальною і залежить лише від початкової швидкості обертання.

Отже, зміна характеру обертальних коливань для конічного маятника зумовлено наявністю початкової поперечної швидкості та її значної обертальної кінетичної енергії. Це веде до переважання кінетичної енергії обертання маятника над потенційною, що обмежує їх взаємне перетворення. Унаслідок появи відцентрової сили інерції відбувається стабілізація кругових орбіт обертання конічного маятника замість раніше незалежних власних коливань маятника.

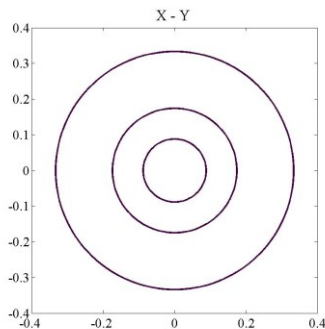


Рисунок 3 – Розрахунки обертань двочастотного конічного маятника з частотами $\omega_n:\omega_r \approx 2...5:1$ і швидкостями $v_{от} = 0,125; 0,25; 0,5$ м/с

Цікаво проаналізувати рівняння руху конічного маятника (2), аналогічно [8]. За частот збудження більших, ніж кутова частота ω_0 математичного маятника рішення рівняння руху дасть згідно (2) величину кута конуса α ($\cos\alpha = h/l$). За частот збудження коливань не більших за частоту математичного маятника ω_0 – рішення цього рівняння дає рівноважний кут конуса $\alpha = 0$.

Остання ситуація у молекул води відповідає відсутності стійкого вигину осей водневих зв'язків, що і спостерігається в льоді, власні частоти коливань в якому ω_0 більш високі, ніж у воді. За випадкових збуджень коливань протонів їх частоти будуть не більшими, порівняно з власними частотами коливань протонів у льоді й тому мінімум потенціалу відповідає куту конуса $\alpha = 0$. Дані коливання протонів будуть швидко загасати внаслідок сильного випромінювання їх зарядів до рівноважного значення кута конуса $\alpha = 0$. Цьому будуть сприяти і більш високі частоти випромінювання для цих зарядів, що зумовлені наявністю більш сильних сил зв'язків у льоді.

У воді ситуація інша. Внаслідок ослаблення сил зв'язків (у нашому випадку – прискорення $g: P = mg$) і зниження частот коливань протонів ω_0 в рідкій фазі стає можливим та відбувається вигин осей водневих зв'язків, і кут конуса α стає ненульовим (2). Втрати на випромінювання в рідкій воді будуть меншими, як внаслідок зниження цих частот і інтенсивності їх випромінювання через ослаблення сил зв'язків, так і в значній мірі вони можуть компенсуватися внаслідок поглинання електромагнітної енергії на тих же частотах від сусідніх молекул, що здійснюють аналогічні кооперативні лібраційні коливання.

Внаслідок більш слабких загасань цих обертань у рідкій фазі наявність постійних поперечних збуджень призведе до зростання поперечної швидкості обертань протонів, яка стане рівною теплової швидкості для протонів, а ці обертальні коливання – кооперативними. Середні частота обертань і кут конуса α (2) будуть визначатися за середньою тепловою швидкістю обертань протонів молекули води. Проте треба зазначити, що для початку процесу плавлення льоду необхідна ще додаткова енергія для збудження нових стійких коливальних мод обертань протонів – теплота плавлення.

Аналогічно розрахункам для конічного маятника можна очікувати на появу кругових орбіт обертань протонів навколо осей водневих зв'язків у воді. Проте, згідно з розрахунками, для конічного маятника все ж таки спостерігається деяка нерівномірність його обертань із-за відмінності моментів інерції молекул, що, мабуть, і призводить до наявності слабких піків у спектрах лібраційних частот у воді [5].

Як передбачалося в [2], траєкторії руху більш близькі до еліпсів, можуть, виникнути, якщо маятник розглядати як двочастотний сферичний, за наявності ненульової початкової вертикальної складової швидкості (по α). Ці й більш складні відхилення від кругових траєкторій, можуть виникати за умови урахування атом-атомних потенціалів, що послаблюються зі зростанням кута вигину зв'язків, у разі обліку коливань всіх молекул, а також у разі хаотичного впливу сусідніх молекул на розглянуту молекулу або їх групу (кластер).

Унаслідок кооперативності лібраційних коливань молекул у воді вони мають велику колективну коливальну енергію всього кластера [9] за відносно малої хаотичної індивідуальної. Тому кругові траєкторії руху протонів молекул внаслідок наявності кооперативності коливань молекул у рідкій воді, мабуть, будуть значною мірою стабілізовані, особливо поблизу точки плавлення льоду і кімнатних температур, де тепла хаотична енергія мінімальна.

Автор висловлює подяку М.І. Погожих за інтерес та обговорення результатів роботи. Робота виконана в рамках держбюджетної роботи № 2 – 11ФБ (0108U001333).

Висновки. 1. Наявність значної обертальної кінетичної енергії для конічного маятника приводить до стабілізації його кругових обертань силами інерції.

2. Моделюванням показано, що обертань протонів молекул води навколо осей водневих зв'язків описуються конічним маятником, що призводить до стабілізації єдиних кругових обертань протонів

навколо осей водневих зв'язків, незважаючи на наявність у молекули різних власних моментів інерції.

3. Показано, що внаслідок кооперативності лібраційних коливань молекул у воді вони мають велику колективну коливальну енергію кластера, що також стабілізує кругові обертання протонів.

Список літератури

1. Берсукер И. Б. Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии / И. Б. Берсукер. – М. : Наука, 1987. – 344 с.

2. Малафаев Н. Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде / Н. Т. Малафаев // ЕЕJET: Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2011. – № 4/8 (52). – С. 48–58.

3. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды / Г. Г. Маленков // ЖСХ. – 2006. – Т. 47. – С. 5–35.

4. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах / В. П. Волошин [и др.] // Рос. химич. журнал. – 2001. – Т. 65, № 3. – С. 31–37.

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

6. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров / под ред. Б. Пюльмана. [пер. с англ.]. – М. : Мир, 1981. – 592 с.

7. Поршнев С. В. Компьютерное моделирование физических процессов в пакете MatLab / С. В. Поршнев. – М. : Горячая линия – Телеком, 2003. – 592 с.

8. Ланге В. Н. Физические парадоксы и софизмы / В. Н. Ланге. – 3-е изд., перераб. – М. : Просвещение, 1978. – 176 с.

9. Малафаев М. Т. Кластеры у воді / М. Т. Малафаев, Ж. В. Воронцова // Вісник НТУ «ХП» : зб. наук. праць. Вип. : Технології органічних та неорганічних речовин і екологія. – Х. : НТУ «ХП», 2011. – № 43. – С. 3–7.

Отримано 01.11.2013. ХДУХТ, Харків.

© М.Т. Малафаев, 2013.

УДК 519.8:637.521.473(083.12)

Ж.А. Крутовий, канд. техн. наук, проф.

КІЛЬКІСНІ ПОКАЗНИКИ ЗБАЛАНСОВАНІСТІ НУТРІЄНТІВ НА РІЗНИХ ЕТАПАХ СТВОРЕННЯ СИСТЕМ ХАРЧУВАННЯ

Запропоновано кількісні показники збалансованості зв'язаних між собою груп нутрієнтів на різних етапах створення систем харчування лікувально-профілактичного призначення: етапі проектування рецептур виробів, страв, раціонів одноразового споживання та добових раціонів.