

Малафасєв М.Т., к.фіз-мат.н., доцент, Гапонова О.О., к.техн.н., доцент

МОДЕЛЮВАННЯ КОЛИВАНЬ МОЛЕКУЛ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛІ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН-ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ

Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", Харків

Вступ. Вода та її фізико-хімічні властивості широко обговорюються у літературі [1, 2]. Для прояснення цих властивостей та їх аномалій розглядаються різні теоретичні моделі [3], проводяться комп'ютерні експерименти з її молекулами. Метод молекулярної динаміки дозволяє оцінити взаємодії всередині ансамблю з молекул води. Однак він не розглядає оберतालні коливання молекул, наявність та причини вигину міжмолекулярних водневих зв'язків [5], що важливо для розуміння причин аномалій властивостей води, наявності великої амплітуди коливань протонів молекули у напрямку, що перпендикулярний до осі зв'язку [1, 2]. Досі немає моделей, які б задовільно описували всі особливості та аномалії властивостей води. Під час комп'ютерного моделювання коливань молекул води застосовуються потенціали взаємодії, які за всіх варіантів та поліпшень [3, 4, 6] дають один мінімум потенціалу на осі зв'язку, але не при наявності вигинів зв'язку. Використання потенціалу для димерів води [7] також не покращує ситуацію. Наявність вигинів міжмолекулярних зв'язків цими потенціалами ігнорується і спеціально не розглядається.

Огляд літератури. Головною особливістю взаємодій молекул у рідкій воді, відносно льоду, є те, що її міжмолекулярні водневі зв'язки вигнуті [5]. У роботі [8] автор показав, що вигини водневих зв'язків між молекулами води є не випадковими та хаотичними [5], і що для пояснення цього явища має бути залучена теорія ефекту Яна-Теллера [9]. Застосування теорії ЕЯТ до взаємодій молекул у рідкій воді дозволяє пояснити причини багатьох аномалій її властивостей [8].

У роботі [10] з вивчення ІЧ – спектрів розчинів води встановлено, що частоти згинальних коливань пов'язані з силою водневих зв'язків сітки водневих зв'язків у воді, відзначено перетин та взаємодію мод згинальних та валентних коливань. Однак причиною вигинів водневих зв'язків у воді вважається не ЕЯТ, а поява в ній симетричних та асиметричних валентних мод коливань молекул води. Під міжмолекулярними коливаннями розуміються трансляційні, і не враховується головна роль у згинальних коливаннях молекул води оберतालних коливань, а не їх валентних коливань.

У воді спостерігається динамічний випадок ЕЯТ, коли вигини міжмолекулярних зв'язків у рідкій воді обумовлені появою нових колективізованих коливань молекул, що поперечні до осей зв'язків. Такі поперечні коливання є оберतालними («лібраційними» [1]) коливаннями молекул води. При трансляційних коливаннях коливається вся молекула, а за оберतालних – переважно легкі атоми водню, причому у напрямках, де немає близьких сусідів. Молекула води має три моменти інерції і, відповідно, три власні оберतालні частоти коливань. Поява в рідкій воді нових колективізованих мод оберतालних коливань молекул призвела до зростання її теплоємності вдвічі порівняно з льодом та парою. У роботі [11] показано, що для молекул «зв'язаної» води їх лібраційні коливання можуть бути повністю або частково пригніченими взаємодіями з іншими молекулами,

що супроводжується відповідним зменшенням вкладу молекул води в теплоємність системи теж приблизно вдвічі.

Однак наявність вигинів зв'язків говорить і про зміну енергетичного потенціалу молекул [9]. На осі зв'язку спостерігається відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул, що веде до нестійкості такої лінійної конфігурації та зменшення відштовхування цих молекул за наявності вигину їх зв'язків. Внаслідок ослаблення сил зв'язків і зростання з нагріванням амплітуд обертальних коливань молекул, такі вигини стають можливими у рідкій фазі води, що і є її головною особливістю. У льоду, при більш сильніших зв'язках і вищих частотах обертальних коливань, ці коливання швидко згасають. Цілком ймовірно, що посиленню та випрямленню зв'язків у льоду можуть сприяти зв'язувальні ковалентні електронні орбіталі між сусідніми молекулами [2].

Тому, згідно з теорією ЕЯТ [9], мінімум потенціалу повинен спостерігатися не на осі зв'язку молекул, а поблизу середнього кута вигину зв'язку, що має у воді величину близько 14° при 0°C [12], і який і далі зростає з нагріванням. В результаті атомам водню (протонам) молекул при їх обертальних коливаннях буде вигідно рухатися (обертатися) вздовж кругового жолоба мінімуму потенціалу навколо осі зв'язку молекул. Тоді на осі зв'язку має спостерігатися деякий максимум потенціалу. Наслідком цього вигину зв'язків та ослаблення відштовхування сусідніх молекул, крім зміщення мінімуму ЯТП по куту, маємо зближення молекул та аномальне зростання густини води порівняно з льодом, аномальне її теплове розширення поблизу 0°C .

Для моделювання обертальних коливань молекул біля осей міжмолекулярних зв'язків на двох активних власних обертальних частотах, які наочно розглядати як коливання протонів молекул навколо осей зв'язків у площині, що перпендикулярна до осі зв'язку, було запропоновано модель двочастотного маятника [13, 14]. Для імітації спрямованих міжмолекулярних сил, що швидко зменшуються зі зростанням кута вигину водневого зв'язку молекули, було запропоновано записати ПСС для маятника як [14]:

$$U_n = -M l G = -M l g U_1^n = -M l g \cos^n(\Theta), \quad (1)$$

де l , M – довжина та маса маятника, $l = 1$ м, $M = 1$ кг, g – силова константа – прискорення падіння/питома сила, $g = 10$ м/с², U_1 – кутовий потенціал, n – показник ступеня ПСС, Θ – кут відхилення маятника від осі рівноваги маятника Z (осі зв'язку) в радіанах. Даний потенціал, у його першому наближенні, для випадку малих коливань/обертань молекули представляє фігуру обертання щодо осі Z маятника. У моделі двочастотного маятника запроваджується параметр відношення моментів інерції маятника по осях $k = I_x/I_y$. Оскільки для молекули води моменти інерції по її осях співвідносяться приблизно як 1:2:3, значення параметра k для них, за умови в моделі $k > 1$, можуть мати значення $k = 1,5; 2$ та 3 .

Для врахування впливу ЕЯТ на взаємодії молекул, під час моделювання їх коливань за допомогою моделі двочастотного маятника, стоїть завдання модифікації ПСС (1) так, щоб спостерігався максимум потенціалу на осі маятника і мінімум його за кутів, що відповідають кутам вигину водневих зв'язків у воді.

Мета та завдання роботи. Метою роботи було проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника в Ян–Теллерівському потенціалі, що має мінімум потенціалу не на осі маятника (зв'язку), і яке повинне більш точно описувати

особливості обертальних коливань для молекул води, визначити нові можливі типи коливань для них, їх динаміку. Для цього було поставлені завдання:

- пошук та пропозиція моделі ЯТП з максимумом потенціалу на осі маятника;
- модифікація програм розрахунку маятника під даний ЯТП та проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника у цьому потенціалі;
- проведення аналізу коливань в ЯТП, встановлення типів та особливостей цих коливань.

Основна частина. Модель Ян–Теллерівського потенціалу. Для моделювання ЯТП, що має максимум на осі маятника (зв'язку), і мінімум при відхиленні (вигинанні) на деякий кут, було запропоновано ввести в кутовий потенціал взаємодії U_l (1) добавку типу вейвлета $\Delta U_l = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Параметри c , m , s та n повинні забезпечувати наявність максимуму потенціалу на осі та мінімуму потенціалу (параметр m) при кутах відхилення $10...15^\circ$, що узгоджується з кутами вигину водневого зв'язку для молекул води поблизу кімнатних температур. Параметр s повинен забезпечувати зменшення другого максимуму косінусоїди на два порядки для кута $m\Theta = 2\pi$ (рис. 1), але зі збереженням мінімуму для кута $m\Theta = \pi$. Ступінь ПСС n для потенціалу U_l^n веде не тільки до спрямованості сил та звуження потенціалу за кутом Θ , але й до зростання величини його максимуму на осі. В результаті аналізу було обрано значення параметрів $m=s=n=8$. У мінімумі ЯТП для параметра $c = 0,1$ кут відхилення маятника Θ_{min} був близько 15° , величина максимуму потенціалу на осі щодо його значення в мінімумі $U_n(0)_e$ становила близько 55% (рис. 2). При $c \leq 0,0125$ максимум у потенціалу на осі відсутній. Більш детально дані про екстремальні величини Θ_{min} , x_m і $U_n(0)_e$ для ЯТП в залежності від величини параметра c наведено в таблиці 1, де величина зміщення мінімуму ЯТП від осі маятника складає $x_m = l \cdot \sin(\Theta_{min})$.

Таким чином, питомий кутовий ЯТП для одиничних значень M і l набуває остаточного вигляду:

$$G_{ЯТ} = -gU_l^n = -g [\cos\Theta - c \cos(8\Theta)/\exp(8\Theta^2)]^8 \quad (2)$$

Таблиця 1 – Величини екстремальних параметрів ЯТП залежно від величини параметра c .

c	1/80	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,1
$\Theta_{min}, ^\circ$	0	8,04	10,72	12,13	13,05	13,71	14,60	15,19
x_m, M	0	0,140	0,186	0,210	0,226	0,237	0,252	0,262
$U_n(0)_e, \%$	0	2,2	8,5	16,0	23,5	30,8	44,0	55,1

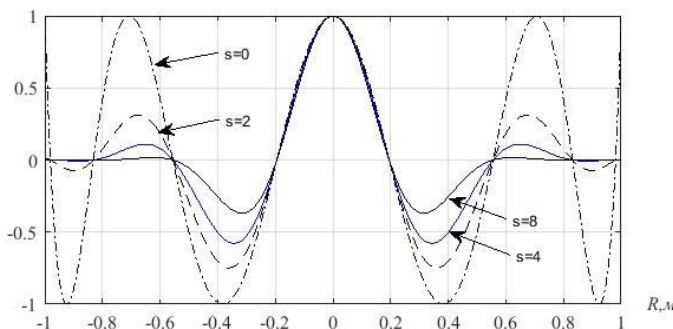


Рисунок 1 – Вигляд вейвлетів з $m = 8$, $c = 1$ залежно від зміщення за радіусом R для різних величин параметра s

Наявність максимуму у ЯТП (2) на осі якісно змінює картину коливань маятника порівняно з ПСС (1) [14]. За малих швидкостей маятник не зможе коливатися поблизу осі маятника, а буде рухатися кільцевим жолобом ЯТП, здійснюючи водночас радіальні поперечні коливання по куту Θ . У проекції на площину XU , що перпендикулярна осі Z , область коливань маятника в жолобі ЯТП представлятиме кільце, межі якого розширюватимуться зі зростанням початкової швидкості. При деякій швидкості кінетична енергія маятника стане більшою за величину максимуму потенціалу на осі, і коливання відбуватимуться всередині всієї кругової чи еліптичної області коливань. Далі коливання маятника по осях можуть стати НК чи ЕПК, аналогічно до коливань у ПСС. Внаслідок нецентральної сил, що діють для двочастотного маятника, також можна очікувати на наявність анізотропії коливань по осях X і Y , як і в ПСС [14].

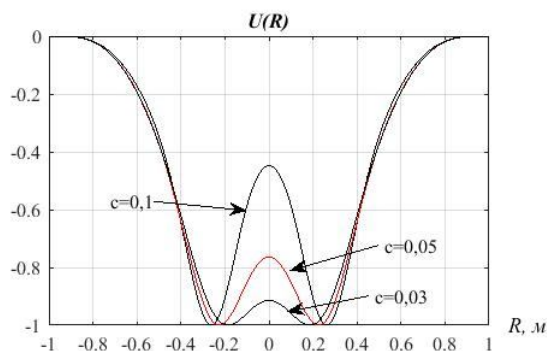


Рисунок 2 – Вигляд нормалізованих ЯТП від величини зміщення маятника по радіусу R з параметрами $m=s=n=8$ і $c=0,03; 0,05$ та $0,1$

Таким чином, запропонована модель двочастотного маятника в ЯТП повинна більш точно описувати для молекул води їх обертальні коливання та їх особливості. Будемо й надалі порівнювати отримані в розрахунках коливання та їх типи в ЯТП із коливаннями, що були раніше вивчені у ПСС, для якого параметр $c = 0$ [14].

Модель двочастотного маятника докладно описана в [14]. Розрахунки проводились у пакеті *MatLab*. Для початку розрахунків траєкторій руху задаються початкове зміщення маятника x_0 , його початкова швидкість v_{y0} та параметр c . Вісь Y відповідає осі коливань з меншою величиною моменту інерції (довжини) маятника i , відповідно, кутові прискорення маятника по цій осі будуть більшими ($k > 1$), ніж по осі X . У випадку малих коливань двочастотного маятника у ПСС виконується співвідношення для частот по осям $\omega_y / \omega_x = k^{0,25}$.

Силі особливості коливань двочастотного маятника в неоднорідному полі сил, що формують майбутні особливості ПСС, розглянуті в [14]. Для випадку ЯТП необхідно уточнити розрахунок сил, що діють (скочують, повертають у мінімум ЯТП) на маятник, порівняно з силами в ПСС. Розрахунки питомої сили скочування для потенціалу (2) у загальному вигляді дають співвідношення:

$$F_1 = -\frac{\partial G_{ЯТ}}{\partial \theta} = -n g U_1^{n-1} \{c/\exp(s\Theta^2) \cdot [m \sin(m\Theta) + 2s\Theta \cos(m\Theta)] - \sin \Theta\}. \quad (3)$$

На рис. 3 показані графіки сил, що скочують (3) для нашого ЯТП, з параметрами ЯТП $c = 0,03; 0,05$ та $0,1$. Бачимо зміну знака сил на початку координат та в точках мінімумів потенціалу (рис. 2), їх зростання зі збільшенням параметра c . Негативний на-

хил для сили говорить про стійку рівновагу маятника в мінімумах потенціалу, а позитивний на початку координат – про нестійку рівновагу маятника на його осі в максимумі потенціалу. При відхиленнях маятника більших за 0,4 м (рис. 3), сили в ЯТП швидко зменшуються, що веде до зростання періоду коливань зі зростанням їх амплітуди, початкової швидкості [14].

Методика моделювання. Моделювання коливань маятника в ЯТП було проведено для значень його параметрів, рівних $m=s=n=8$, початкових зміщень $x_0 = 0,1 \dots 0,4$ м, параметра $c = 0 \dots 0,1$ та для відношення моментів інерції маятника по осях $k=3$. Розрахунки проводилися за двома програмами: для заданого початкового зміщення x_0 , параметра c та серії швидкостей v_{y0} із заданим кроком $\Delta v = 0,1 \dots 0,2$ м/с для діапазону можливих початкових швидкостей маятника (у циклі) та для конкретних початкових швидкості v_{y0} і зміщення x_0 , наприклад, для уточнення точок зміни типу коливань. Програми були доопрацьовані під сили у ЯТП (3).

Спочатку проводився попередній розрахунок та пошук параметрів для діапазону точок у циклі за час моделювання 20 с і далі, після врахування всіх особливостей, за час моделювання в 100 секунд для кожної швидкості – для кращого усереднення отриманих результатів. Але, на відміну від коливань у ПСС, особливо для випадків невпорядкованих коливань, близькості частот коливань маятника по осям до кратних, цього не завжди було достатньо і не всі параметри добре усереднювалися, особливо періоди коливань по осях, що зросли унаслідок появи у жолобі ЯТП поперечних коливань із власним періодом коливань.

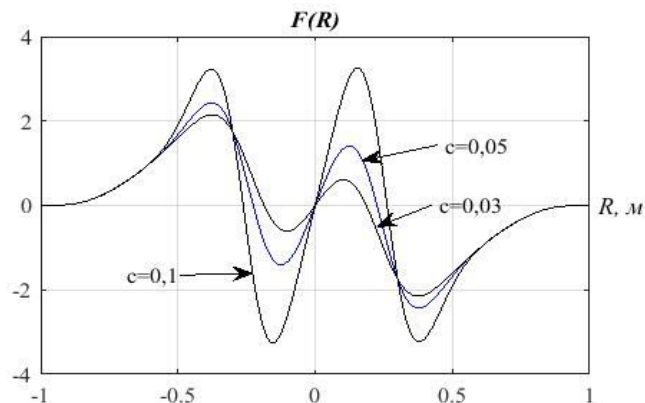


Рисунок 3 – Залежності величин сил скочування у ЯТП (3) для різних величин параметра c ($c = 0,03; 0,05$ і $0,1$) від величини зміщення маятника від його осі по радіусу R

За малих швидкостей траєкторії маятника під дією сили скочування спочатку йдуть з вихідної точки в бік мінімуму ЯТП (рис. 2) і коливання приблизно симетричні щодо нього по радіусу, а також йдуть по колу в жолобі потенціалу в площині XU . Оскільки жолоб потенціалу та траєкторії маятника в ньому близькі до кругових, на графіках (рис. 4) для наочності проведені кола: червоне або зелене – радіусом $R = x_0$, штрихове показує величини максимальних відхилень траєкторій R_{max} від осі Z у розрахунку, пунктирне – для мінімальних R_{min} . У разі кратності частот коливань по осях та поперечних, траєкторії накладатимуться одна на одну, проте найчастіше частоти не кратні, і траєкторії займають порівняно рівномірно всю можливу область коливань.

Під час моделювання коливань маятника проводилися розрахунки параметрів траєкторій коливань. Розраховувалися екстремальні значення координат траєкторій по

осях, на осях та по радіусу, часи періодів коливань – по осях та поперечних, похибок їх усереднення, величини кутів у сферичних координатах Θ та φ , середній кут відхилення маятника (вигину зв'язку) $\Theta_{сер}$. Результати виводилися на графіки та у таблиці. Так у точках переходу до НК, з обох боків області НК, для неkratних частот по осях спостерігаються стрибки до близько нульової величини для R_{min} , X_{min} та Y_{min} (значення на осях X , Y), для еліпсів – похибки визначення періодів коливань та значень координат на осях X , Y прагнуть до нуля.

Для отримання загальної картини коливань у циклі одержували багатовіконні графіки траєкторій в X - Y координатах та залежності для них азимутального кута φ від часу для всіх швидкостей в циклі можливого діапазону початкових швидкостей маятника, для заданих початкових величин параметрів x_0 і c . На рис. 4 показані графіки траєкторій, а на рис. 5 – зміни азимутальних кутів φ/π з часом для цих же траєкторій. Початкові швидкості маятника v_{y0} зростали з кроком по швидкості $\Delta v = 0,29$ м/с від 0,03 до 2,06 м/с, значення параметрів моделі становили: $x_0 = 0,3$ м і $c = 0,05$. У вікнах на рис. 4 і рис. 5 початкові швидкості маятника зростають по ходу зліва направо та зверху вниз. Число вікон для попереднього їх перегляду, без втрати їх інформативності, у всьому діапазоні початкових швидкостей маятника може бути до 20 вікон при кроці для швидкості $\Delta v = 0,1 \dots 0,2$ м/с, і менше – за умови уточнення значень точок меж зміни типу коливань.

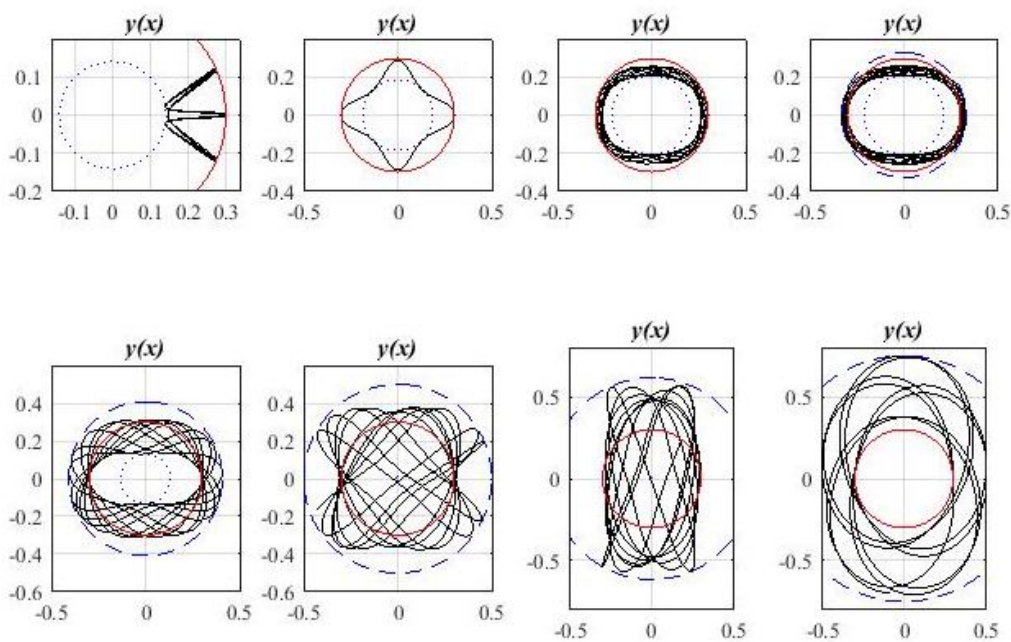


Рисунок 4 – Загальна картина траєкторій коливань маятника для $x_0 = 0,3$ м і $c = 0,05$ у циклі для початкових швидкостей v_{y0} від 0,03 м/с до 2,06 м/с з кроком 0,29 м/с

На рис. 4 бачимо еволюцію траєкторій коливань із зростанням початкової швидкості. Бачимо, спочатку коливання йдуть усередині кільця жолоба потенціалу, а у центрі області коливань (максимуму ЯТП) траєкторій немає. Далі зі зростанням швидкості (вікна 6 і 7) маємо траєкторії коливань також в центрі області коливань, що є НК, для останнього вікна 8 спостерігаємо ЕПК. У вікні 1 вдвічі збільшено масштаб для кращого перегляду деталей траєкторій секторних коливань. У вікнах 1 і 2 бачимо, що періоди коливань по осях та поперечних коливань є кратними і траєкторії накладаються

одна на одну. У перших трьох вікнах траєкторії коливань проходять усередині кола радіусом x_0 , далі – всередині та поза ним, але в кільці, в області НК – практично у всьому круговому просторі і, нарешті, в останньому вікні 8, в області ЕПК – поза кола радіусом x_0 .

На рис. 5 бачимо, що для випадків обертання маятника в одному напрямку (вікна 2–5, 8) спостерігаються залежності, близькі до лінійних, з малими коливаннями по куту. Для НК на двох частотах у точках биття частот (вікна 6–7) бачимо зміну знака загального нахилу графіка, що говорить про зміну напрямку обертання у жолобі ЯТП. Причому для НК маємо приблизно періодичні зміни нахилу, для неупорядкованих обертань – хаотичні. Зростання періоду зміни нахилу обертання кута φ у вікні 7, порівняно з вікном 6, говорить про зближення частот коливань по осях. В останніх вікнах графіка (вікна 6–8) краще видно деталі змін кута φ з часом внаслідок збільшення амплітуд коливань по куту, а також більшого масштабу на осі φ для НК.

Графіки по куту φ/π у вікнах на рис. 5 дозволяють дати якісну характеристику типів коливань, що спостерігаються, а у відповідних вікнах на рис. 4 – побачити для них особливості траєкторій та їх динаміку.

Важливою кількісною характеристикою визначення типу коливань є відношення періодів коливань по осях $T_{xy} = T_x / T_y$ [14]. Для впорядкованих обертань і коливань в області ЕПК маємо рівність періодів і $T_{xy} = 1$, для неупорядкованих і НК $T_{xy} \neq 1$. Для неупорядкованих коливань варіації можуть бути досить великі: $T_{xy} = 1 \pm 1$ – це відбувається внаслідок відмінності точок контролю періодів коливань по осях X, Y . Для секторних коливань отримували $T_{xy} = 0$, оскільки на початку розрахунку задавалася величина періоду $T_x = 0$, яка під час розрахунку не змінювалася (хоча тут теоретично вірніше було б відношення для частот $\omega_{xy} = 1 / T_{xy} = 0$).

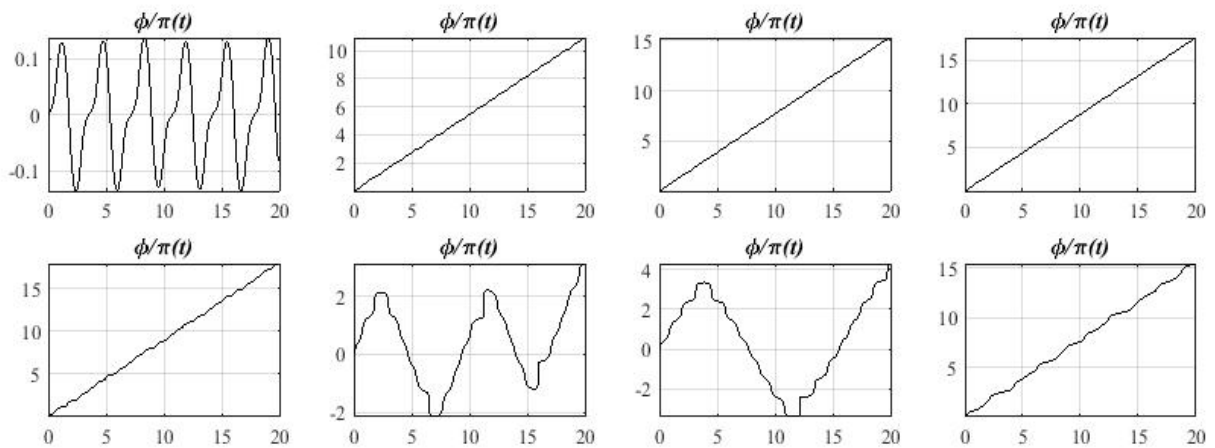


Рисунок 5 – Картина змін азимутального кута φ/π від часу (за 20 с) для відповідних траєкторій коливань на рис. 4

Спочатку, у програмі з циклом за швидкостями, для заданого початкового зміщення отримували загальну картину залежностей траєкторій коливань маятника, кута $\varphi(t)$ і відношень T_{xy} . Далі при меншому кроці швидкості картину уточнювали, а потім уточнювали початкову швидкість точок зміни типу коливань ще точніше (до $\pm 0,001$ м/с) за допомогою розрахунків для конкретних початкових швидкостей і зміщень маятника.

Результати моделювання. Розглянемо докладніше результати моделювання коливань маятника.

За малих початкових швидкостей маятника можна спостерігати секторні коливання маятника (рис. 4, вікно 1, рис. 6, *a-b*). Бачимо, що зі зростанням початкової швидкості величина сектора коливань біля осі X зростає.

Подальше зростання початкової швидкості стає достатнім, щоб маятник не зміг повністю загальмуватися і продовжив рух по колу у жолобі потенціалу (рис. 7, *a-в*). За малих початкових швидкостей і малих початкових зміщень маятника від мінімуму ЯТП можна спостерігати декілька поперечних коливань за оборот у жолобі (рис. 7, *a*). Для деяких кратних частот можна побачити «шестерні-багатокутники» (рис. 7, *б-в*). Кількість поперечних коливань за оборот у жолобі потенціалу зі зростанням початкової швидкості зменшується, а ширини кілець області коливань збільшуються. Бачимо анізотропію для коливань двочастотного маятника - згущення траєкторій поперечних коливань поблизу осі Y порівняно з віссю X (рис. 6, *б* і рис. 7, *a-б*).

Таким чином, в ЯТП з'являються нові типи коливань у його жолобі: секторні коливання (значніші при великих величинах параметра c і малих початкових зміщеннях x_0) та коливання/обертання в жолобі, з можливими змінами напрямку обертання маятника в ньому, в площині XU . Останні можуть бути хаотичними неупорядкованими (рис. 8, *a-б*) та впорядкованими (обертання в одному напрямку) – рис. 7, *a-в*. Велике значення для коливань в ЯТП мають поперечні коливання в жолобі, роль яких зростає зі зростанням початкової ширини області коливань у жолобі внаслідок відмінності початкового відхилення маятника по осі x_0 від положення мінімуму потенціалу в залежності від величини параметра c : $x_m(c) \approx 0, 14...0,26$ м (табл. 1, рис. 2).

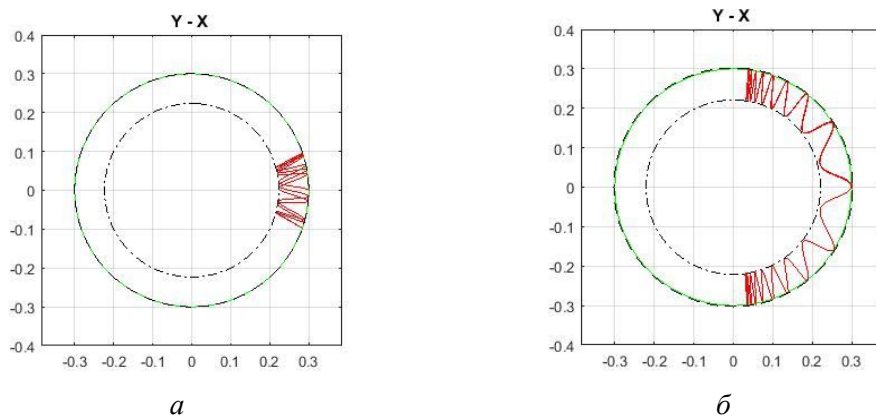


Рисунок 6 – Секторні коливання маятника для:
 $a - v_{y0} = 0,05$ м/с, $b - 0,144$ м/с для $x_0 = 0,3$ м, $c = 0,1$

З подальшим зростанням початкової швидкості внутрішній еліпс /коло, що обмежує область коливань зникає, і виникають незалежні коливання не в кільці жолоба, а майже у всьому круговому просторі (рис. 9, *a-в*). Области коливань також, як у ПСС, мають вигляд типу «метелика», але для нижньої межі області НК маємо відмінності від ПСС – зі зростанням початкової швидкості відстані між «крилами» розширюються вздовж осі Y . Далі область коливань стає близькою до прямокутника шириною $2x_0$ та подовжується вздовж осі Y зі зростанням початкової швидкості (рис. 9, *в*), проте вона не є еліптичною, як у ПСС [14]. Потім поблизу максимальних початкових швидкостей, як і в ПСС, з'являється невеликий провал в області коливань на осі Y (рис. 9, *в*), а далі

виникають ЕПК, що відбуваються на одній загальній частоті по обох осях (рис. 4, вікно 8).

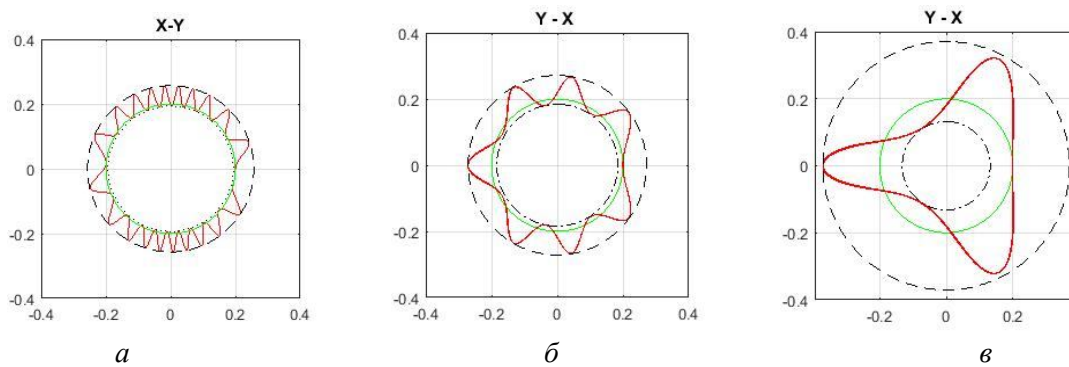


Рисунок 7 – Обертання маятника у жолобі потенціалу для: $a - v_{y0} = 0,15$ м/с, $b - v_{y0} = 0,345$ м/с, $v - v_{y0} = 1,05$ м/с для $x_0 = 0,2$ м при $c = 0,05$

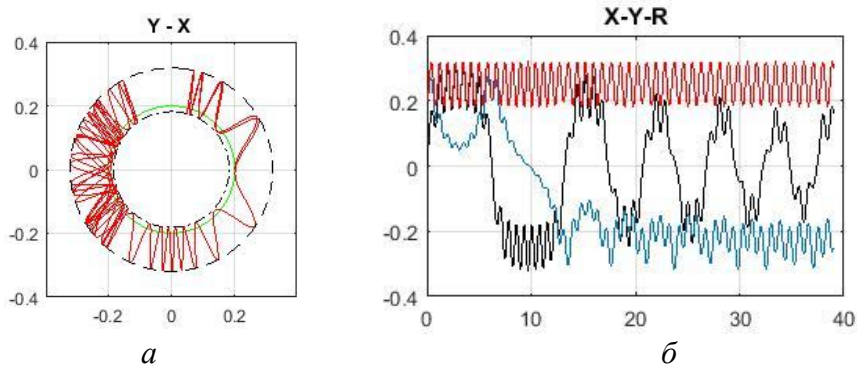


Рисунок 8 – Хаотичні невпорядковані коливання/обертання маятника в жолобі для $x_0 = 0,2$ м, $c=0,08$: a – траєкторії в XY -координатах, b – коливання від часу по осях X (синя крива), Y (чорна крива) і за радіусом R (червона крива)

При деяких початкових швидкостях центробіжні сили інерції не будуть давати маятнику наблизитися до вісі і межі області коливань почнуть зростати. Ширина еліптичного кільця жолоба, може звужитися і стати «нульовою», що відповідає еліптичним коливанням маятника (рис. 10, $a-b$). При цьому в області жолоба еліпс $EL1$ стиснутий уздовж осі Y і знаходиться всередині кола радіусом x_0 (рис. 10, a). В області ЕПК – еліпс $EL2$ витягнутий уздовж осі Y (рис. 10, b) і знаходиться поза кола радіусом x_0 , що аналогічно до ЕПК в ПСС [14].

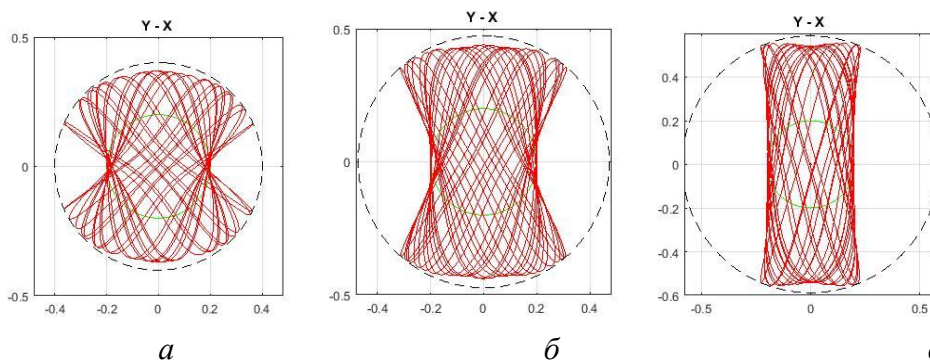


Рисунок 9 – Незалежні коливання маятника по осях $X-Y$ для початкових швидкостей: $a-e: v_{y0} = 1,2; 1,5$ та $1,8$ м/с, $x_0 = 0,2$ м

Якщо в ПСС періоди коливань по осям зі зростанням початкової швидкості, в області малих швидкостей, зростають [14], то для ЯТП вони приблизно обернено пропорційні початковій швидкості (рис. 11). Наявність такої залежності дозволяє у разі кратності цього періоду з періодом поперечних коливань отримати велике число зубів «шестерень» разом зі зміною початкової швидкості маятника (рис. 7, *a-в*). На рис. 11 немає значного зростання періоду коливань через наявність секторних коливань для першої точки. Коливання періодів для перших точок (т. 2-5) обумовлені невпорядкованими коливаннями. Залежності відношень T_{xy} від початкових швидкостей для кривих на рис. 11 наведено на рис. 12, *a*.

Приклади розрахунку загальної картини залежностей T_{xy} від початкових швидкостей наведено на рис. 12, *a-б* для початкових зміщень $x_0 = 0,17$ м і 0,3 м. Тут крок за швидкістю у циклі дорівнює 0,1 м/с, для параметра ЯТП $c = 0,05$. Бачимо на рис. 12, *a*, що 1-а точка говорить про наявність секторних коливань, точки 2-5 – про невпорядковані коливання, у середній частині графіка – про впорядковані обертання в жолобі ЯТП, далі – про НК ($T_{xy} > 1$) і наприкінці – про ЕПК ($T_{xy} = 1$). Залишилося лише уточнити межі цих типів коливань. Варіації величини T_{xy} в області НК часто пов'язані з наявністю кратності або близькості до цього частот коливань, що заважає ефективному усередненню результатів. На рис. 12, *б* бачимо, що для малих початкових зміщень $x_0 = 0,17$ м область секторних коливань дещо розширилася, а область невпорядкованих коливань розширилася аж до області НК, яка теж розширилася. Величини відношень періодів T_{xy} у області НК зросли.

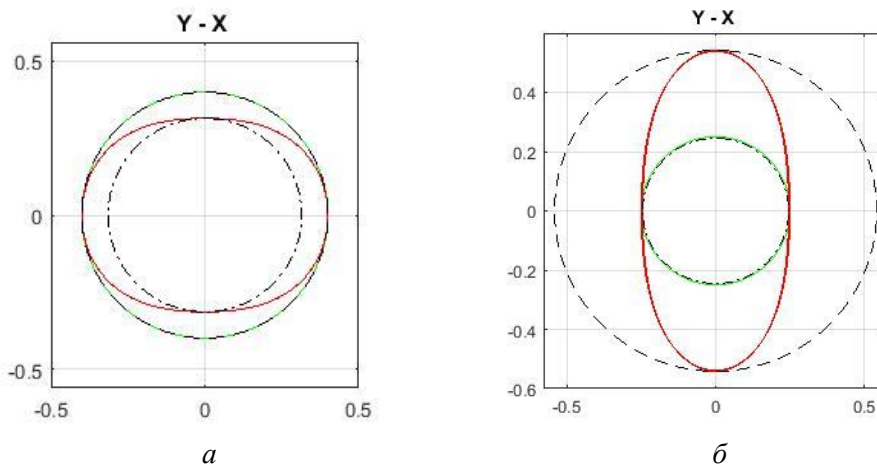


Рисунок 10 – Еліптичні коливання маятника по осях X-Y:
a – еліпс *EL1* у жолобі ЯТП та *б* – еліпс *EL2* в області ЕПК

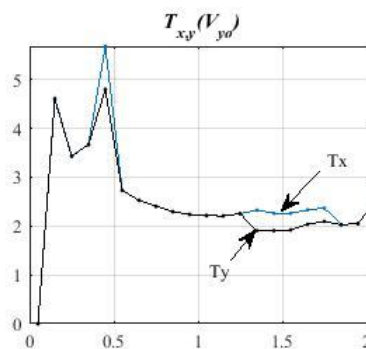


Рисунок 11 – Залежності періодів коливань маятника T_x і T_y від величини початкової швидкості для $c = 0,05$, $x_0 = 0,3$ м

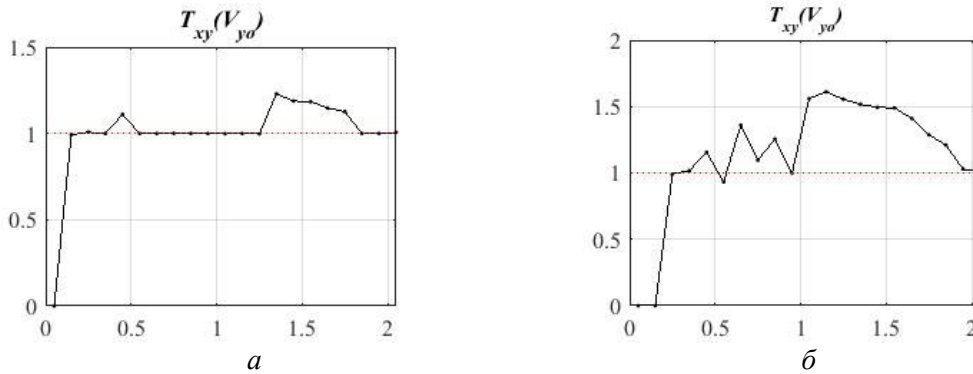


Рисунок 12 – Загальна картина залежності T_{xy} коливань маятника для $c=0,05$ та початкових зміщень: $a - x_o=0,3$ м, $b - x_o=0,17$ м

На рис. 13, $a-b$ показані зовні схожі траєкторії коливань маятника для двох близьких швидкостей і з кратними частотами коливань по осях поблизу межі зміни типу коливань Жолоб – НК. У першому випадку (рис. 13, a) маятник весь час обертається в одному напрямку, кут φ зростає і відношення $T_{xy} = 1$. У другому випадку (рис. 13, b) бачимо праворуч тупикові кінці траєкторій. Після них маятник повертається назад по тій же траєкторії та проходить з тієї ж сторони щодо початку координат (осі коливань). В результаті і по куту φ , і за напрямком маятник повертається назад, і ми отримуємо НК з відношенням періодів коливань $T_{xy} \neq 1$. За фігурами Лісажу така картина траєкторій відповідає відношенню частот по осях $T_{xy} = 5/4$, що близьке до результатів розрахунку (відмінність з-за наявності ЯТП). Для траєкторій коливань у області $x_o < x_m$ часто спостерігаються фігури Лісажу із відношенням періодів коливань $T_{xy} = 3/2$ (рис. 12, b).

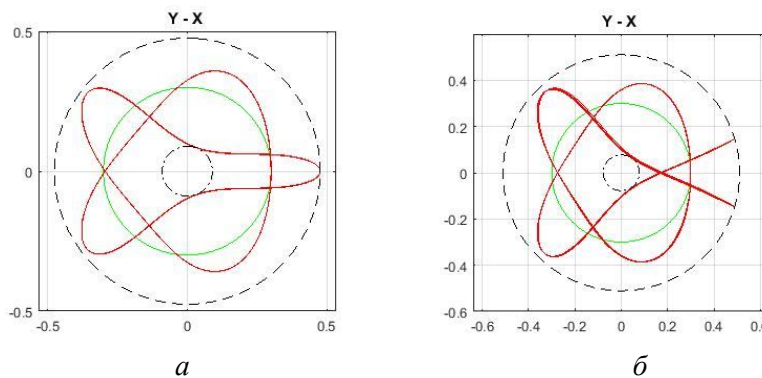


Рисунок 13 – Траєкторії коливань маятника для швидкостей $v_{yo} = 1,44$ та $1,544$ м/с при $c = 0,06$ і $x_o = 0,3$ м

Обговорення результатів. Картини коливань в ЯТП лише частково близькі до коливань у ПСС в областях НК та ЕПК, коли кінетична енергія маятника в ЯТП більша за величину потенціалу на осі маятника, в іншому вони істотно різні. Появлення поперечних коливань маятника в ЯТП, порівняно з ПСС, подовжує траєкторії, збільшує періоди коливань по осях, величини похибок визначення середніх величин всіх параметрів траєкторій.

Головною особливістю коливань маятника в ЯТП є наявність максимуму потенціалу на його осі. Це веде до коливань за малих швидкостей у жолобі потенціалу, близькому до кругового, наявності поперечних коливань, «відбиття» маятника від максимуму потенціалу на його осі і як би зворотним, «відбитим» вигинам траєкторій, що

проходять поблизу осі коливань, добре помітних для «шестерень» (рис. 7 *a-в*), кратних коливань (рис. 13, *a*), навіть для області НК (рис. 9, *a-б*, 13, *б*). Для ЕПК траєкторії є більш округлими, як у ПСС [14], зворотний вигин траєкторій для них зазвичай не видно, оскільки вони швидше проходять біля осі та не ближче, ніж на відстані x_0 . Але періоди поперечних коливань для них добре визначаються і мало змінюються в циклі.

Бачимо, (рис. 13, *б*) що з крайніх точок зупинки коливань, на рисунку праворуч, траєкторії спрямовані повз центру – початку координат. Тут наочно видно, що сили, що діють, з цих тупикових точок нецентральні і спрямовані до точки перетину цих двох траєкторій (траєкторії на цих ділянках лінійні). Причиною нецентральності сил є відмінність довжин маятника по осях, а у моделі – відмінність моментів інерції молекули (маятника) по осях. Також бачимо, що у області НК траєкторії для кратних частот часто можуть не проходити через вісь маятника – початок координат.

Існують значні відмінності коливань для двох випадків початкових відхилень маятника: коли його відхилення x_0 менші чи більші за положення мінімуму ЯТП x_m . Це пов'язано з тим, що при малих початкових швидкостях траєкторії маятника, здійснюючи поперечні коливання під дією сил, що скочують, йдуть з вихідної точки в бік мінімуму потенціалу. Тому і зміщення області коливань по радіусу зі зростанням швидкості йдуть спочатку в цю ж сторону. Центробіжні сили інерції завжди діють у напрямку від центру, що веде до більшого прискорення маятника біля максимуму ЯТП на осі та його зменшення для зовнішньої межі області коливань.

У випадку $x_0 < x_m$ зовнішній радіус області коливань постійно зростає разом із зростанням початкової швидкості. Область неупорядкованих обертань маятника у жолобі тут значна, а для впорядкованих може навіть бути відсутньою за малих величин зміщень x_0 (рис. 12, *б*), еліпс *EL1* звичайно не спостерігається, замість нього можливі «шестірні». Величини області НК та значень параметра T_{xy} у цьому випадку будуть значними.

У другому випадку ($x_0 > x_m$) для малих швидкостей маємо спочатку коливання маятника в жолобі всередині майбутнього еліпса *EL1* x_0 (рис. 4). Зростання радіусу області коливань відбувається лише після появи еліпса *EL1*. Величини діапазону швидкостей області НК і значення для T_{xy} помітно менші, ніж для попереднього випадку. Область коливань також порівняно ширші та округлі. Можлива наявність усіх типів коливань та еліпсів. Картини коливань в областях НК і ЕПК у цьому випадку досить близькі до коливань в ПСС.

Еліпс *EL2*, як і в ПСС, може не спостерігатися – він близький до точки появи ЕПК. В обох випадках коливання для швидкостей менших величини еліптичної швидкості спостерігалися всередині цього еліпса, а для більших – поза ним. Стиснення еліпса *EL1* відбувається внаслідок більшого гальмування маятника по осі *Y* внаслідок нецентральності діючих сил. Для еліпса *EL1* також спостерігаємо період поперечних коливань вдвічі менший, ніж для коливань по осях. Для еліпса *EL2* причина його подовження по осі *Y* та сама, як і в ПСС [14, 15] – вирівнювання частот по осях внаслідок більшої амплітуди коливань по куту θ для цієї осі в ПСС.

Під час коливань у жолобі потенціалу маятник значно прискорюється лише для поперечних коливань. Для поздовжніх обертань у жолобі його середні швидкості змінюються слабкіше внаслідок нецентральності сил. При малих початкових швидкостях для секторних та неупорядкованих коливань/обертань, особливо для малих величин початкових зміщень ($x_0 < x_m$), маятник також може часто зупинятися та змінювати напрямки обертання на зворотний. Тому часи, за які відбуваються повні обертання маятника

в жолобі по осях X і Y для малих величин швидкостей обернено пропорційні цим швидкостям і значно зростають, чого не було для ПСС [14].

Зміни меж областей і типів коливань від величини початкової швидкості в ЯТП стали складнішими порівняно з ПСС, оскільки додався ще один незалежний параметр – параметр ЯТП c . На рис. 14, *a-b* показано зміни меж областей типів коливань за величиною початкової швидкості від величини параметра c для випадків початкових зміщень $x_o = 0,2$ м і $x_o = 0,3$ м. Для зміщення $x_o = 0,2$ м (рис. 14, *a*) бачимо великий розкид значень величин всіх меж типів коливань, особливо коли параметр $c > 0,035$, для якого виконується умова $x_o < x_m$. Для зміщення $x_o = 0,3$ м ($x_o > x_m$) (рис. 14, *б*) спостерігаються всі типи коливань і еліпсів, розкид значень малий.

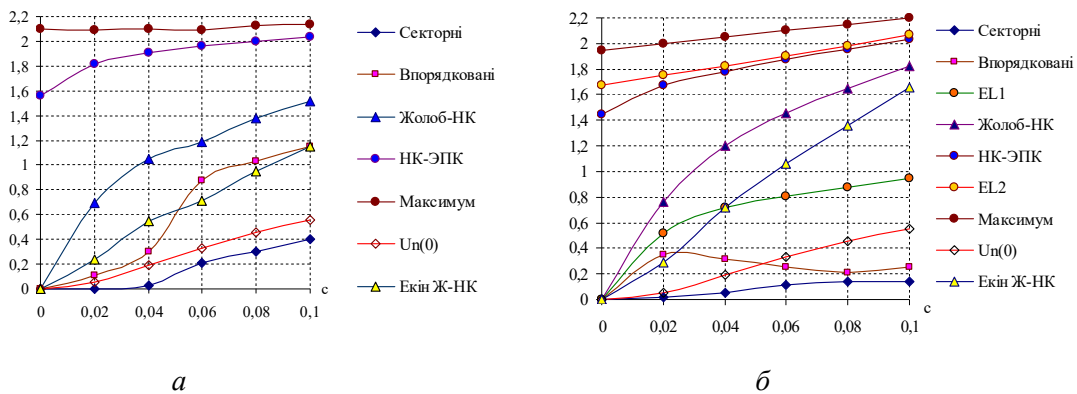


Рисунок 14 – Межі типів коливань за швидкістю v_{yo} в залежності від величини параметра c для початкових зміщень маятника: *a* – $x_o = 0,2$ м і *б* – $x_o = 0,3$ м

Криві “ $Un(0)$ ” (рис. 14, *a-b*, табл. 1) показують, як змінюється величина максимуму потенціалу ЯТП (2) на осі Z від величини параметра c . Бачимо, що хід цієї кривої узгоджується з ходом межі секторних коливань. Хід межі жолоб-НК від квадрату її швидкості ($E_{kin} = v^2/2$) теж узгоджується з ходом $Un(0)$ на графіках, тому можна говорити про кореляцію цієї межі по кінетичній енергії з максимумами ЯТП на осі маятника. Далі коливання маятника проходять в області, в якій його кінетична енергія вища за величину потенціалу на його осі.

На рис. 15 показано зміни меж і типів коливань за величиною початкової швидкості v_{yo} від величини початкового зміщення x_o для параметрів ЯТП $c = 0,02$ і $c = 0,05$. Тут спостерігаються труднощі з визначеннями меж типів коливань для малих величин початкових зміщень x_o , менших x_m , особливо для більших значень c . При цьому у широкому інтервалі початкових швидкостей спостерігаються хаотичні переходи між секторними, невпорядкованими (аналогічно, рис. 12, *б*) та впорядкованими обертаннями, а також НК. Розміри областей ЕПК звужуються, а областей НК розширюються. Поблизу положень мінімумів потенціалів x_m бачимо максимуми кривих для максимальних швидкостей маятника та межі ЕПК, тоді як для секторних коливань бачимо скоріше мінімум. Значення швидкостей для межі Жолоб-НК для $c=0,02$ менші за них для $c=0,05$, що збігається з меншими значеннями максимуму ЯТП на осі маятника (табл. 1).

Періоди поперечних коливань маятника визначалися з залежностей радіусу R від часу (рис. 8, *б*). Він мало змінюється за всіх початкових швидкостей для заданої величини зміщення x_o , тобто ці коливання можна вважати майже незалежними від зовнішніх умов. Це говорить про те, що сили відштовхування, що діють поблизу осі маятника

в жолобі потенціалу завжди існують і значно впливають на коливання, навіть за малих значень параметра c (рис. 12, a) та за великих початкових швидкостей v_{yo} .

Розглянемо, як результати моделювання для маятника в ЯТП можуть позначитися на особливостях коливань молекул води. У ЯТП значно зростає ймовірність кругових обертань протонів у жолобі потенціалу. Ці коливання по обох осях за великих початкових швидкостей часто йдуть на одній частоті, слабо залежать від неї. Для періоду обертань у жолобі ЯТП головним є величина початкової швидкості, а не моменти інерції молекули.

Наявність значних поперечних коливань у жолобі потенціалу має вести до розширення спектра частот лібраційних коливань молекул води. Це відбувається за рахунок наявності власних обертальних частот, зміни частот для різних швидкостей, невпорядкованих коливань, спектра незалежних частот коливань та іншого. Врахування взаємодії молекули із сусідніми молекулами призведе до ще більшого розширення спектра частот.

Перекриття електронних орбіталей сусідніх молекул та їх відштовхування значно зменшаться, якщо коливання цих орбіталей щодо осі зв'язку будуть по куту θ у протифазі [8]. Тому, мабуть, можна вважати, що головною причиною появи поперечних коливань протонів у жолобі потенціалу будуть сили відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул. У випадку відмінності їх обертальних частот ці взаємодії орбіталей під час їх перетину по куту θ можуть вести до змін поперечних та обертальних частот коливань молекул, збудження асиметричних валентних коливань [10].

Оскільки лібраційні коливання молекул є кооперативними, швидкості протонів після плавлення льоду повинні відповідати тепловим і бути значними за величиною, тобто більшими за 50 % від максимальної у розрахунку. Тому секторні коливання та частково коливання у жолобі для них можуть бути відсутніми. Однак молекули завжди пам'ятатимуть про наявність сил, внаслідок максимуму потенціалу на осі ЯТП, дія яких веде до відмінності умов коливань відносно ПСС, а також до наявності їх особливостей, типів та спектрів коливань. Імовірність спостереження НК з широким спектром частот коливань дуже висока. Вузька область існування ЕПК поблизу максимальних швидкостей мабуть може говорити про малу ймовірність таких коливань для реальних молекул, внаслідок їхньої хаотичної взаємодії з сусідніми молекулами при високих температурах.

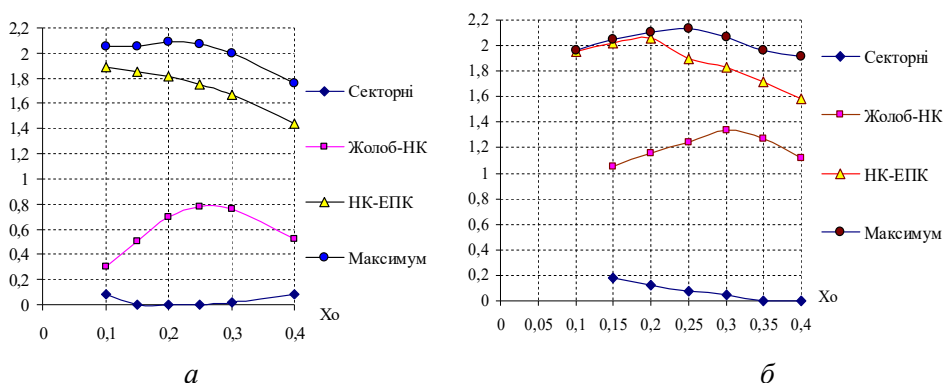


Рисунок 15 – Зміни меж типів коливань за величиною початкової швидкості v_{yo} від величини початкового зміщення x_0 для параметрів ЯТП: $a - c = 0,02$ і $b - c = 0,05$

Секторні коливання обумовлені наявністю нецентральної сили, що діють в ізотропному по куту φ жолобі потенціалу. У випадку наявності значної анізотропії потенціалу взаємодії по куту φ , яка може виникати внаслідок взаємодій з найближчими сусідами, також може виникнути новий тип секторних чи інших коливань поблизу нових мінімумів потенціалу вздовж цього кута.

Наявність постійних поперечних коливань протонів молекул води в жолобі ЯТП, а також при НК та ЕПК можна розглядати як новий четвертий ступінь свободи до трьох обертальних мод коливань молекул води, що повинно вести до зростання її теплоємності та може пояснювати її аномально високу величину.

Можливість тривалих упорядкованих обертань протонів молекули води, що мають локальні електричні заряди, навколо осей зв'язку в жолобі ЯТП може створювати локальні за часом магнітні моменти молекули, які можуть реагувати на обробку води зовнішнім магнітним полем, вести до магнітних взаємодій молекул. Наявність такого електромагнітного поля може вести до швидшої релаксації цих коливань у льоду, де ці коливання, можна чекати, проходять у жолобі ЯТП. У воді таке поле випромінювання буде меншим через меншу частоту коливань. Внаслідок кооперативності обертальних коливань у воді, коли всі молекули активно обмінюються енергією – ці коливання будуть взаємно підтримуватися, синхронізуватися та стабілізуватися.

Таким чином, наявність максимуму ЯТП на осі зв'язку для молекул води дозволяє пояснити ряд її аномальних властивостей: її більшу густину порівняно з льодом високу теплоємність. Наявність широкого спектра частот і типів коливань молекул може сприяти високій хімічній активності молекул води, коли за наявності синхронних коливань молекул, час їх зближення та взаємодії суттєво зростає.

Дана модель ЯТП та її параметри m , s , n та c , ізотропність мінімуму потенціалу по куту φ , відсутність урахування взаємодій із сусідніми молекулами, може давати досить грубу модель реального потенціалу молекули води. Однак вона дозволила отримати якісно нову картину коливань молекул у ЯТП, для фізично більш правильного потенціалу взаємодій молекул у воді, побачити головні особливості, нові типи цих коливань молекул води поблизу точки плавлення та кімнатних температур, коли збуреннями потенціалів взаємодії молекул можна знехтувати.

Висновки. Аналіз результатів моделювання коливань двочастотного маятника в Ян-Теллерівському потенціалі дозволяє зробити такі висновки:

1. При моделюванні коливань двочастотного маятника в Ян-Теллерівському потенціалі значно збільшилася кількість типів коливань. У області малих швидкостей у ЯТП з'явилися коливання у жолобі потенціалу: секторні, неупорядковані та впорядковані обертання. Ці нові типи коливань зумовлені появою поперечних коливань в жолобі потенціалу та нецентральною діючих сил.

2. Спостерігається кореляція кінетичної енергії маятника на межі типів коливань Жолоб – НК з величиною максимуму потенційної енергії на осі ЯТП.

3. Зі зростанням початкових зміщень x_0 область незалежних коливань звужується, а еліпсоподібних та впорядкованих обертань розширюється, особливо для зміщень, більших за положення мінімуму ЯТП. Для малих зміщень x_0 стають характерними неупорядковані обертання, що переходять у незалежні коливання.

4. Коливання в ЯТП проходять зазвичай, у стиснутому по осі Y просторі жолоба потенціалу та лише для НК і ЕПК – у витягнутої вздовж осі Y області коливань. Періоди коливань у жолобі ЯТП залежать насамперед від величини початкової швидкості та значно зростають для малих значень швидкостей.

5. Наявність стійких поперечних коливань у ЯТП для протонів молекул води можна вважати за нову моду коливань та новий ступінь свободи для молекул води, що має вести до його внеску у теплоємність води.

6. Наявність ЯТП для обертальних коливань молекул води дозволяє пояснити ряд її аномальних властивостей: її густину, теплоємність, широкий спектр частот та типів коливань молекул, наявність яких може сприяти великій хімічній активності її молекул.

Література

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды / пер. с англ.– Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
2. Зацепина Г.Н. Физические свойства и структура воды – 2-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1987. 171 с.
3. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды – К.: Наук. Думка, 1991. 672 с.
4. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды / ЖСХ, 2006. Т. 47, С. 5-35.
5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
6. Miceli G., de Gironcoli S., Pasquarello A. Isobaric first-principles molecular dynamics of liquid water with nonlocal van der Waals interactions / The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 142, Issue 3. P. 034501. doi: <http://doi.org/10.1063/1.4905333>
7. Makhlaichuk P.V. Dimerization of Water Molecules. Modeling of the Attractive Part of the Interparticle Potential in the Multipole Approximation / P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk / Ukrainian Journal of Physics. 2013. Vol. 58, Issue 3. P. 278–288.
8. Малафаев, Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде / Східноєвропейський журнал передових технологій. Харків, 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/eejet/article/view/1465/1363>.
9. Берсукер И.Б. Эффект Яна – Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. – пер. с англ. – М.: Наука, 1987. 344 с.
10. Seki T., Chiang K.-Y. et al. The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 19, 8459–8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01259>.
11. Иштван Е.А., Малафаев Н.Т., Погожих Н.И. Особенности вращательных мод колебаний молекул воды в свободном и связанном состояниях / Східно-європейський журнал передових технологій, Харків, 2013. №5/6(65), С.11-15.
12. Sceats M.G., Rice S.A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / The Journal of Chemical Physics. – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.

13. Зельдович Б.Я, Суало М.Дж. Двухчастотный маятник на вращающейся платформе: моделирование оптических явлений /УФН. 2004. Т.174. №12, С.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFN.0174.200412e.1337).

14. Малафаев Н.Т., Погожих Н.И. Моделирование вращательных колебаний молекул воды / Східноєвропейський журнал передових технологій, Харків, 2015. 2/5 (74). С. 27–35. (DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40569).

15. Малафаев Н.Т. Силовые особенности колебаний двухчастотного сферического маятника в неоднородном поле сил / "ScienceRise", Харків, 2015. № 10/2 (15), С. 68–75. (DOI: 10.15587/2313-8416.2015.51842).

Bibliography (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Oxford University press, 2005. 308 p.

2. Zatsepina G.N. Fizicheskiye svoystva i struktura vody [Physical properties and structure of water] – 2-ye izd. - M.: Izd-vo MGU, 1987. 171 p.

3. Antonchenko, V.Ya. , Davydov A.S., Il'in V.V. Osnovy fiziki vody [Fundamentals of water physics] – K.: Nauk. Dumka, 1991. 672 p.

4. Malenkov G.G. Struktura i dinamika zhidkoy vody [Structure and dynamics of liquid water] / ZHSKH, 2006. Т. 47, P. 5–35.

5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.

6. Miceli G., de Gironcoli S., Pasquarello A. Isobaric first-principles molecular dynamics of liquid water with nonlocal van der Waals interactions / The Journal of Chemical Physics. 2015. Vol. 142, Issue 3. P. 034501. doi: <http://doi.org/10.1063/1.4905333>.

7. Makhlaichuk, P.V. Dimerization of Water Molecules. Modeling of the Attractive Part of the Interparticle Potential in the Multipole Approximation / P.V. Makhlaichuk, M.P. Malomuzh, I.V. Zhyganiuk / Ukrainian Journal of Physics. 2013. Vol. 58, Issue 3. P. 278–288.

8. Malafayev N.T. O vzaimodeystviyakh i dinamike molekul v chistoy vode [Interactions and dynamics of molecules in pure water] / Skhidno-evropeys'kyy zhurnal peredovikh tekhnologiy. 2011, V. 52, №4/8. P. 48–58. Access mode: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>.

9. Bersuker I. The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. New York: Plenum Press, 1984. 319 p.

10. Seki T., Chiang K.-Y. et al. The bending mode of water: a powerful probe for hydrogen bond structure of aqueous systems. J. Phys. Chem. Lett. 2020, 11, 19, 8459–8469. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.0c01259>.

11. Ishtvan Ye.A., Malafayev N.T., Pogozhikh N.I. Osobennosti vrashchatel'nykh mod kolebaniy molekul vody v svobodnom i svyazannom sostoyaniyakh [Features of rotational modes of vibrations of water molecules in free and bound states.] / Skhidnoevropeys'kyy zhurnal peredovikh tekhnologiy, Kharkiv, 2013. №5/6(65), P. 11–15.

12. Sceats M.G., Rice S.A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / The Journal of Chemical Physics. – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.

13. Zel'dovich B.Ya, Sualo M. Dzh. Dvukhchastotnyy mayatnik na vrashchayu-shcheysya platforme: modelirovaniye opticheskikh yavleniy [Two-frequency pendulum on a rotating platform: modeling of optical phenomena] / UFN. 2004. T.174. №12, P.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).

14. Malafayev N.T., Pogozhikh N.I. Modelirovaniye vrashchatel'nykh kolebaniy molekul vody [Modeling of rotational vibrations of water molecules]/Skhidnoyevropeys'kyu zhurnal peredovikh tekhnologiy, Kharkiv, 2015. 2/5 (74). P. 27–35. (DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40569).

15. Malafayev N.T. Silovyue osobennosti kolebaniy dvukhchastotnogo sfericheskogo mayatnika v neodnorodnom pole sil [Power features of oscillations of a two-frequency spherical pendulum in an inhomogeneous force field] / "ScienceRise", Kharkiv, 2015. № 10/2 (15), P. 68–75. (DOI: 10.15587/2313-8416.2015.51842).

УДК 519.876.5: 531.53: 544.272

Малафаєв М.Т., к.фіз.-мат.н., доцент, Гапонова О.О., к.тех.н., доцент

МОДЕЛЮВАННЯ КОЛИВАНЬ МОЛЕКУЛ ВОДИ ЗА ДОПОМОГОЮ МОДЕЛІ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ

Розглянуто потенціал взаємодії для молекул води, що відповідає наявності вигинів водневих зв'язків у ній. Для пояснення природи цього явища застосовано теорію ефекту Яна-Теллера (ЕЯТ). Була побудована модель Ян–Теллерівського потенціалу (ЯТП), що має мінімум при деякому куті Θ . Для моделювання коливань молекул води запропоновано корекцію кутового потенціалу U_1 у потенціалі спрямованих сил (ПСС) міжмолекулярної взаємодії за допомогою внеску типу вейвлета $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Підібрано параметри для вейвлета, виходячи з величини вигину водневих зв'язків у воді ($m=s=8$, $c=0\dots 0,1$). Проведено моделювання оберտальних коливань молекул в ЯТП за допомогою моделі двочастотного маятника, яка враховує відношення моментів інерції молекули (маятника) по осях $k=3$ і має показник ПСС $n=8$ ЯТП $U_n = U_1^n$. Визначено нові типи коливань маятника в ЯТП, порівняно з вихідним ПСС ($c=0$) та їх особливості. Встановлено, що для цього потенціалу спостерігаються декілька типів коливань. Це нові: секторні, обертання маятника у жолобі потенціалу – неупорядковані або впорядковані, а також типи для ПСС: двочастотні незалежні коливання (НК) по осях та еліпсоподібні коливання (ЕПК) на одній частоті. Коливання в жолобі ЯТП спостерігаються для основного інтервалу початкових швидкостей усередині стисненого по осі Y еліптичного кільця, і лише для ЕПК – у витягнутій уздовж цієї осі еліптичної області, як у ПСС. Удосконалено методику розрахунків та аналізу параметрів коливань двочастотного маятника. Визначено межі типів коливань для заданих параметрів потенціалу та ряду вихідних даних. Встановлено відмінність картин коливань для випадків, коли початкове зміщення маятника більше або менше положення мінімуму ЯТП. Показано, що швидкості на межі переходу від обертання маятника у жолобі потенціалу до НК корелюють із величиною максимуму ЯТП на осі маятника.

Наявність стійких поперечних коливань в ЯТП для протонів молекул води, мабуть, можна розглядати як новий ступінь свободи для коливань молекул води, що може вести до пояснення великого вкладу мод обертальних коливань у величину її теплоємності.

Ключові слова: вигин водневих зв'язків, Ян-Теллерівський потенціал, обертальні коливання, типи коливань, двохчастотний маятник.

Малафаєв Н.Т., к.физ-мат.н, доцент, Гапонова Е.А., к.тех.н., доцент

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ МОДЕЛИ ДВУХЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРОВСКОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Рассмотрен потенциал взаимодействия для молекул воды, соответствующий наличию изгибов водородных связей в ней. Для объяснения этого явления при взаимодействиях молекул применена теория эффекта Яна-Теллера (ЭЯТ). Предложена модель коррекции углового потенциала U_1 в потенциале направленных сил (ПСС) взаимодействия молекул для построения Ян-Теллеровского потенциала (ЯТП), имеющего максимум на оси связи и минимум при некотором угле, с помощью добавки в U_1 вклада типа вейвлета $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. Подобраны параметры для вейвлета, исходя из величины изгиба водородных связей в воде ($m=s=8$, $c=0\dots 0,1$). Проведено моделирование вращательных колебаний молекул в ЯТП с помощью модели двухчастотного маятника, учитывающей отношение моментов инерции молекулы (маятника) по осям $k=3$ и показатель ПСС $n=8$ в ЯТП $U_n = U_1^n$. Определены новые типы колебаний маятника в ЯТП, сравнительно с исходным ПСС ($c=0$) и их особенности. Установлено, что для данного потенциала наблюдаются несколько типов колебаний. Это новые: секторные и вращения маятника в желобе потенциала – неупорядоченные или упорядоченные, а также старые типы для ПСС: двухчастотные независимые колебания (НК) по осям и эллипсоподобные колебания (ЭПК) на одной общей частоте. Колебания в ЯТП наблюдаются для большого интервала начальных скоростей внутри сжатого по оси Y эллипса и лишь для максимальных скоростей, для НК и ЭПК – в вытянутой вдоль оси Y эллиптической области, как в ПСС. Усовершенствована методика расчетов и анализа параметров колебаний двухчастотного маятника. Определены границы типов колебаний для заданных параметров потенциала и ряда исходных данных. Установлено различие картин колебаний для случаев, когда начальное смещение маятника больше либо меньше положения минимума ЯТП. Показано, что скорости на границе перехода от вращения маятника в желобе потенциала к независимым колебаниям коррелируют с величиной максимума ЯТП на оси маятника. Наличие устойчивых поперечных колебаний в ЯТП для случая протонов молекул воды, видимо, можно рассматривать как новую степень свободы для колебаний молекул воды, что может вести к объяснению большого вклада вращательных колебаний в величину ее теплоемкости.

Ключевые слова: изгиб водородных связей, Ян-Теллеровский потенциал, вращательные колебания, типы колебаний, двухчастотный маятник.

Malafayev N.T., Gaпонova O.O.

**SIMULATION OF OSCILLATIONS OF WATER MOLECULES USING THE
MODEL OF A TWO-FREQUENCY PENDULUM IN THE JAHN-TELLER
POTENTIAL**

The interaction potential for water molecules is considered, which corresponds to the presence of bends in hydrogen bonds in it. To explain the nature of this phenomenon, the theory of the Jahn-Teller effect (JTE) is applied. A model of the Jahn-Teller potential (JTP) was constructed, which has a minimum at a certain angle Θ . To simulate oscillations of water molecules in JTP using a pendulum, a correction of the angular potential U_1 in the potential of directed forces (PDF) of intermolecular interaction is proposed using a wavelet type additive $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$. The parameters for the wavelet are selected based on the magnitude of the bending of hydrogen bonds in water ($m=s=8$, $c=0\dots 0.1$). Modeling of rotational oscillations of molecules in JTP was carried out using the model of a two-frequency pendulum, which takes into account the ratio of the moments of inertia of the molecule (pendulum) along the axes $k=3$ and the PDF index $n=8$ in JTP $U_n = U_1^n$. New types of pendulum oscillations in the JTP are determined in comparison with the original PDF ($c=0$) and their features. It is established that several types of oscillations are observed for this potential. These are new: sector, rotation of the pendulum in the potential trough – disordered or ordered, as well as types for PDF: two-frequency independent oscillations (IO) along the axes and ellipse-like oscillations (ELO) at one frequency. Oscillations in the JTP chute are observed for the main range of initial velocities inside an elliptical ring compressed along the Y axis, and only for the ELO, in an elliptical region elongated along the Y axis, as in the PDF. The methodology for calculating and analyzing the oscillation parameters of a two-frequency pendulum has been improved. The boundaries of oscillation types are determined for given parameters of the potential and a number of initial data. The difference between the patterns of oscillations is established for cases when the initial displacement of the pendulum is greater or less than the position of the minimum of the JTP. It is shown that the velocities at the boundary of the transition from the rotation of the pendulum in the potential trough to the IO correlate with the magnitude of the JTP maximum on the axis of the pendulum. The presence of stable transverse vibrations in the JTP for the case of protons of water molecules can apparently be considered as a new degree of freedom for vibrations of water molecules, which can lead to an explanation of the large contribution of rotational vibration modes to its heat capacity.

Keywords: bending of hydrogen bonds, Jahn-Teller potential, rotational oscillations, types of oscillations, two-frequency pendulum.