



УДК 621.315

© 2006 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук,

**Н.С. Костюков**, д-р техн. наук

(Амурский государственный университет, Благовещенск),

**С.Ю. Тюрина**

(Благовещенский государственный педагогический университет)

## **МОДИФИКАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МОЛЕКУЛЫ ВОДЫ**

Предлагается математическое описание упругой ионной поляризации молекулы воды, более эффективное по сравнению с традиционными и ранее используемыми моделями.

### **Введение**

Известные макроскопические физико-химические свойства воды позволяют использовать ее в различных традиционных технологических процессах. Вода определяющим образом влияет на протекание многих биологических, геологических, физико-химических процессов. Она может быть элементом кристаллической структуры, образовывать прочные химические связи. Поэтому исследование ее диэлектрических свойств является важной задачей теории поляризации.

В работе [1] представлены математические модели упругой ионной поляризации молекулы воды, результаты имитационного моделирования которых изображены на рис. 1. Анализ результатов моделирования показал, что спектр качественно адекватен реальным свойствам воды, но с количественной точки зрения он недостаточно точен.

### **Валентные колебания молекулы воды**

Валентные колебания молекулы воды обусловлены изменением длины связей *ОН* [3]. Ион водорода, в каждой из связей смещается вдоль направления связей *ОН*. Ион кислорода в свою очередь также подвержен смещению, но ввиду того, что его масса значительно больше массы ионов водорода, смещение незначительно. Линия смещения иона кислорода проходит через биссектрису валентного угла в направлении противоположном ориентации молекулы  $H_2O$  (рис. 2) [3]. Таким образом, в результате получаются трансляционные колебания, но так как на данном этапе иссле-

дований они нас не интересуют, будем рассматривать только смещение ионов водорода.

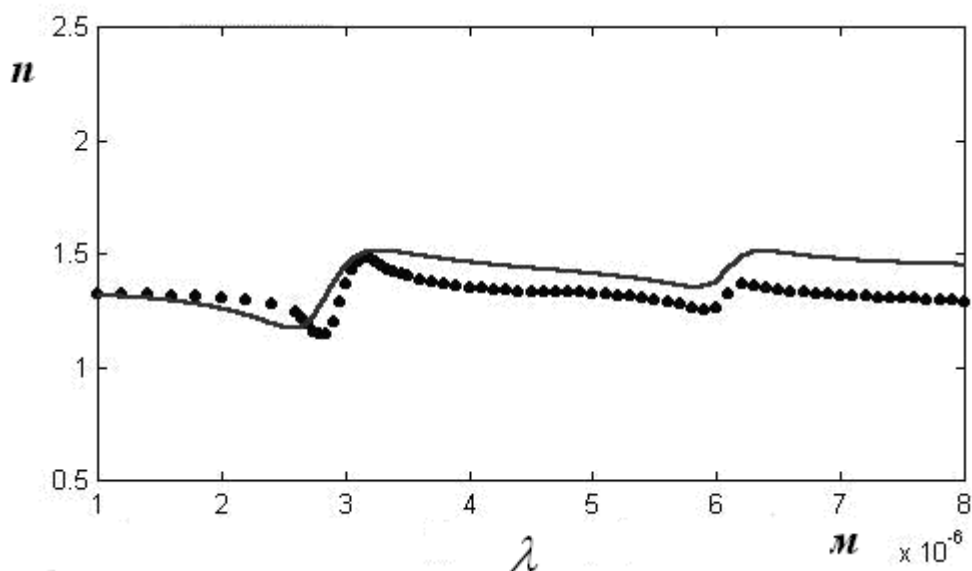


Рис.1. Длинноволновой спектр оптического показателя преломления.

На рис. 2 обозначения  $x_1$ ,  $x_2$  соответствуют линейным смещениям ионов водорода;  $x_3$  – линейному смещению иона кислорода.

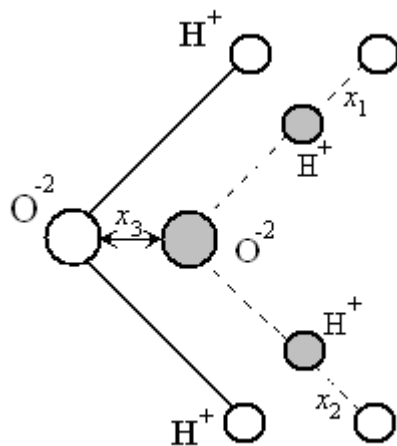


Рис. 2. Валентные колебания молекулы воды.

Составим физическую модель валентных колебаний, для чего предположим, что масса иона кислорода сосредоточена в его ядре, масса иона водорода также сосредоточена в его ядре. Считаем, что ион кислорода жестко закреплен и не подвержен смещению, смещаются только ионы водорода. Действием со стороны соседних молекул пренебрегаем. Получаем точечную модель молекулы воды. Для составления математической модели валентных колебаний изобразим, как происходят колебания изолированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при воздействии внешнего переменного электрического поля (рис. 3).

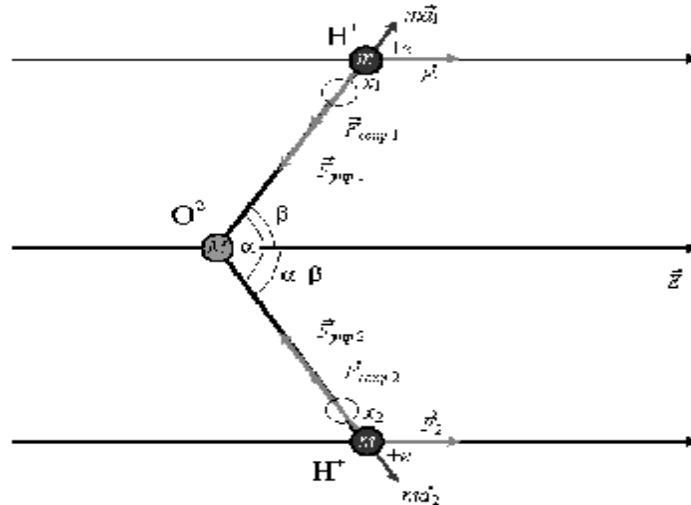


Рис. 3. Валентные колебания молекулы воды в переменном электрическом поле.

Составим уравнения проекций сил на линии смещения, за оси абсцисс примем связи  $OH$ , за центр системы координат – ион кислорода и получим систему уравнений:

$$\begin{cases} ma_1 = F_1 \cos b - F_{ynp1} - F_{conp1}, \\ ma_2 = F_2 \cos(a - b) - F_{ynp2} - F_{conp2}, \end{cases} \quad (1)$$

где  $m$  – масса водорода;  $a_1, a_2$  – ускорения, приобретаемые ионами водорода под действием внешнего электрического поля;  $F_{ynp1}, F_{ynp2}$  – сила упругости, стремящаяся вернуть смещенные ионы в исходное положение;  $F_{conp1}, F_{conp2}$  – сила сопротивления, вызванная существованием внутреннего трения;  $F_1, F_2$  – сила, действующая на ионы водорода со стороны поля;  $a$  – валентный угол молекулы воды.

Если в системе уравнений (1) расписать каждую из сил, учитывая ее физическую сущность [5], то, разделив полученные уравнения на массу иона водорода, приведем систему в следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{d^2 x_1}{dt^2} + \frac{1}{t_1} \frac{dx_1}{dt} + \frac{k_1}{m} x_1 = \frac{eE}{m} \cos b, \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} + \frac{1}{t_2} \frac{dx_2}{dt} + \frac{k_2}{m} x_2 = \frac{eE}{m} \cos(a - b), \end{cases} \quad (2)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – смещения ионов водорода;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты упругости каждой из связей молекулы  $H_2O$ ;  $t_1$  и  $t_2$  – время релаксации;  $E(t)$  – функция напряженности эффективного поля, действующая внутри поляризованной молекулы воды.

Введем замену. Обратная величина времени релаксации – это удвоенный коэффициент затухания, а отношение коэффициента упругости к массе иона – квадрат частоты собственных колебаний молекулы [6, 7], т.е.:

$$\begin{cases} \frac{1}{t_1} = 2b_1; \frac{k_1}{m} = w_{01}^2, \\ \frac{1}{t_2} = 2b_2; \frac{k_2}{m} = w_{02}^2, \end{cases} \quad (3)$$

где  $b_1$  и  $b_2$  – коэффициенты затухания каждой из связей ОН;  $w_{01}^2$  и  $w_{02}^2$  – соответственно собственные частоты связей молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

При подстановке выражений (3) в систему дифференциальных уравнений (2), получим выражение вида:

$$\begin{cases} \frac{d^2 x_1}{dt^2} + 2b_1 \frac{dx_1}{dt} + w_{01}^2 x_1 = \frac{eE}{m} \cos b, \\ \frac{d^2 x_2}{dt^2} + 2b_2 \frac{dx_2}{dt} + w_{02}^2 x_2 = \frac{eE}{m} \cos(a - b). \end{cases} \quad (4)$$

Перейдем от линейного смещения к дипольному моменту каждой из связей, учитывая [2], что дипольный момент находится как произведение величины заряда на его смещение под действием переменного электрического поля

$$\begin{cases} m_1 = e \cdot x_1, \\ m_2 = e \cdot x_2, \end{cases} \quad (5)$$

где  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – соответственно электрические дипольные моменты каждой из связей ОН.

При подстановке (5) в выражение (4) получим систему:

$$\begin{cases} \frac{d^2 m_1}{dt^2} + 2b_1 \frac{dm_1}{dt} + w_{01}^2 m_1 = \frac{e^2 E}{m} \cos b, \\ \frac{d^2 m_2}{dt^2} + 2b_2 \frac{dm_2}{dt} + w_{02}^2 m_2 = \frac{e^2 E}{m} \cos(a - b). \end{cases} \quad (6)$$

Найдем интегрированием среднее значение  $\cos b$  и  $\cos(a - b)$ . Изменение угла  $b$  происходит в интервале  $\left[0; \frac{p}{2}\right]$ , ввиду симметрии молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ .

$$\frac{\int_0^{p/2} \cos b \cdot db}{\int_0^{p/2} db} = \frac{1}{p/2}, \quad \frac{\int_0^{p/2} \cos(a - b) \cdot db}{\int_0^{p/2} db} = \frac{\sin a + \cos b}{p/2}. \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в (6), получим:

$$\begin{cases} \frac{d^2 m_1}{dt^2} + 2b_1 \frac{dm_1}{dt} + w_{01}^2 m_1 = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2}{p} E, \\ \frac{d^2 m_2}{dt^2} + 2b_2 \frac{dm_2}{dt} + w_{02}^2 m_2 = \frac{e^2}{m} \frac{2}{p} (\sin a + \cos a) E. \end{cases} \quad (8)$$

Система уравнений (8) является математической моделью упругих валентных колебаний молекулы воды. Данный вид колебаний происходит в интервале частот  $364 \cdot 10^3 - 335 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  в романовском спектре [3]. Валентным колебаниям соответствует широкая неправильной формы полоса с главным максимумом около  $349 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  в ИК-спектре, и  $344 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  в романовском спектре [3].

### Деформационные колебания молекулы воды

Деформационные колебания связаны с изменением величины угла между связями ОН в молекуле воды [3, 4]. Данный вид колебаний характерен тем, что смещаются только ионы водорода, ион кислорода остается неподвижным. Ионы Н двигаются в направлении, перпендикулярном связям молекулы воды, меняя тем самым величину угла, длины связей не изменяются. Деформационные колебания совершаются с частотой около  $160 \cdot 10^3$ ,  $140 \cdot 10^3$  и  $120 \cdot 10^3 \text{ м}^{-1}$  [3]. Полосы поглощения, соответствующие деформационным колебаниям молекулы воды, несколько слабее по интенсивности и уже, нежели полосы, соответствующие валентным колебаниям.

Для составления математической модели будем использовать физическую модель описанную ранее. Изобразим процесс колебания изолированной молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  при воздействии внешнего переменного электрического поля (рис. 4).

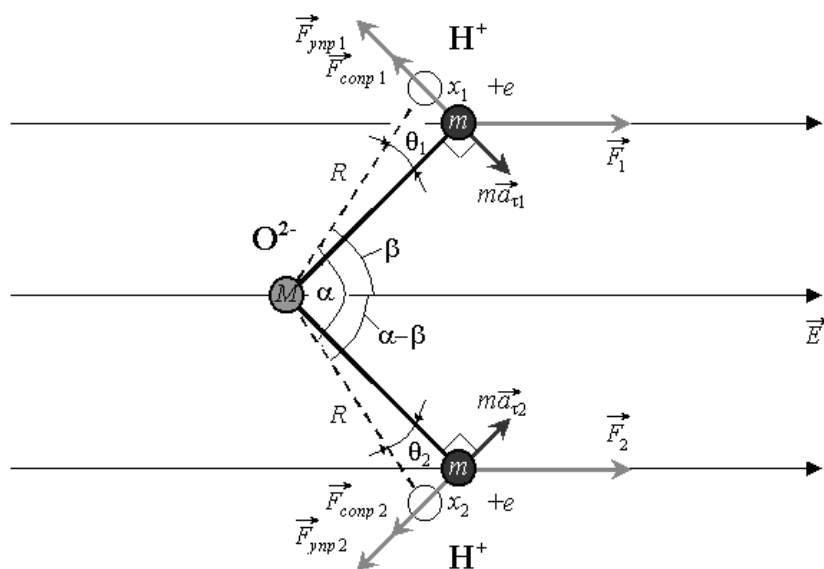


Рис. 4. Деформационные колебания молекулы воды в электрическом поле.

За оси абсцисс примем прямые, лежащие на линиях смещения, за центры координат – ионы водорода, тогда уравнения проекций сил на линиях смещения для рассматриваемого случая имеют вид:

$$\begin{cases} ma_{t_1} = F_1 \sin(b - q_1) - F_{yup1} - F_{comp1}, \\ ma_{t_2} = F_2 \sin(a - b - q_2) - F_{yup2} - F_{comp2}, \end{cases} \quad (9)$$

где  $m$  – масса водорода;  $q_1$  и  $q_2$  – угловые смещения каждой из связей ОН;  $F_{yup1}, F_{yup2}$  – силы упругости, стремящиеся вернуть смещенные ионы в исходное положение;  $F_{comp1}, F_{comp2}$  – силы сопротивления, вызванные существованием внутреннего трения;  $F_1, F_2$  – силы, действующие на ионы водорода со стороны поля.

Перейдем от линейного к угловому смещению; учитывая физическую сущность каждой из сил [5], входящих в систему (14), а также ввиду того, что углы  $q_1, q_2$  малы  $\sin(b - q_1) \cong \sin b; \sin(a - b - q_2) \cong \sin(a - b)$ , получим:

$$\begin{cases} mR \frac{d^2 q_1}{dt^2} + \frac{mR}{t_1} \frac{dq_1}{dt} + k_1 R q_1 = eE \sin b, \\ mR \frac{d^2 q_2}{dt^2} + \frac{mR}{t_2} \frac{dq_2}{dt} + k_2 R q_2 = eE \sin(a - b), \end{cases} \quad (10)$$

где  $R$  – длина связи ОН;  $e_1$  и  $e_2$  – угловое ускорение;  $k_1$  и  $k_2$  – коэффициенты упругости каждой из связей молекулы  $H_2O$ ;  $t_1$  и  $t_2$  – время релаксации;  $E(t)$  – функция напряженности эффективного поля, действующая внутри поляризованной молекулы воды.

Разделим каждый член системы уравнений на произведение массы водорода и длины связи ОН, т.е. на  $mR$ , и перейдем к индуцированным дипольным моментам каждой из связей ОН –  $\mu_3$  и  $\mu_4$ ; учитывая, что:

$$\begin{cases} \mu_3 = m_0 \cdot q_1 \cdot \sin b, \\ \mu_4 = m_0 \cdot q_2 \cdot \sin(a - b), \end{cases}$$

где  $\mu_0$  – собственный дипольный момент связи молекулы  $H_2O$  [3], получим

$$\begin{cases} \frac{d^2 \mu_3}{dt^2} + 2b_3 \frac{d\mu_3}{dt} + w_{03}^2 \mu_3 = \frac{m_0 e E}{mR} \sin^2 b, \\ \frac{d^2 \mu_4}{dt^2} + 2b_4 \frac{d\mu_4}{dt} + w_{04}^2 \mu_4 = \frac{m_0 e E}{mR} \sin^2(a - b). \end{cases} \quad (11)$$

Собственный дипольный момент молекулы находится как произведение величины зарядов на расстояние между ними, а произведение массы на квадрат расстояния есть не что иное, как момент инерции, т.е.  $m_0 = eR$ ,  $I = mR^2$ , получим:

$$\begin{cases} \frac{d^2 m_3}{dt^2} + 2b_3 \frac{dm_3}{dt} + w_{03}^2 m_3 = \frac{m_0^2}{I} E \sin^2 b, \\ \frac{d^2 m_4}{dt^2} + 2b_4 \frac{dm_4}{dt} + w_{04}^2 m_4 = \frac{m_0^2}{I} E \sin^2(a - b). \end{cases} \quad (12)$$

Найдем интегрированием среднее значение  $\sin^2 b$  и  $\sin^2(a - b)$  на интервале  $\left[0; \frac{p}{2}\right]$ , ввиду симметрии молекулы воды.

$$\frac{\int_0^{p/2} \sin^2 b \cdot db}{\int_0^{p/2} db} = \frac{p/4}{p/2} = \frac{1}{2}, \quad \frac{\int_0^{p/2} \sin^2(a - b) \cdot db}{\int_0^{p/2} db} = \frac{1}{2} - \frac{\sin 2a}{p}.$$

Подставив полученные значения в выражение (12), получим:

$$\begin{cases} \frac{d^2 m_3}{dt^2} + 2b_3 \frac{dm_3}{dt} + w_{03}^2 m_3 = \frac{m_0^2}{I} \frac{1}{2} E, \\ \frac{d^2 m_4}{dt^2} + 2b_4 \frac{dm_4}{dt} + w_{04}^2 m_4 = \frac{m_0^2}{I} \left( \frac{1}{2} - \frac{\sin 2a}{2} \right) E. \end{cases} \quad (13)$$

Выражение (13) является математической моделью упругих деформационных колебаний молекулы воды.

### Передаточные функции процессов упругой ионной поляризации воды

Выполняя прямое интегральное преобразование Лапласа уравнений вида (8), получим:

$$\begin{cases} s^2 \cdot m_1(s) - m_1'(0) + 2b_1 \cdot s \cdot m_1(s) - 2b_1 m_1(0) + w_{01}^2 \cdot m_1(s) = \\ = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2}{p} \cdot E(s), \\ s^2 \cdot m_2(s) - m_2'(0) + 2b_2 \cdot s \cdot m_2(s) - 2b_2 m_2(0) + w_{02}^2 \cdot m_2(s) = \\ = \frac{e^2}{m} \frac{2}{p} (\sin a + \cos a) E(s), \\ E(s) = E_0(s) - \frac{2}{3e_0} \sum_{i=1}^K N_i m_i(s), \end{cases} \quad (14)$$

где  $s$  – комплексная переменная;  $m_1(s)$ ,  $m_2(s)$ ,  $E(s)$  и  $E_0(s)$  – изображения по Лапласу соответственно функций  $m_1(t)$ ,  $m_2(t)$ ,  $E(t)$  и  $E_0(t)$ ;  $m_1(0)$ ,  $m_2(0)$ ,  $m_1'(0)$ ,  $m_2'(0)$  – начальные условия переменных  $m_1(t)$ ,  $m_2(t)$ ,

$m_1'(t), m_2'(t)$ .

При нулевых начальных условиях, выражение (14) примет вид

$$\begin{cases} (s^2 + 2b_1 \cdot s + w_{01}^2) \cdot m_1(s) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2}{p} \cdot E(s), \\ (s^2 + 2b_2 \cdot s + w_{02}^2) \cdot m_2(s) = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{2}{p} (\sin a + \cos a) E(s). \end{cases} \quad (15)$$

Для валентных колебаний молекулы воды можно вынести передаточные функции, которые имеют вид:

$$\begin{cases} W_1(s) = \frac{m_1(s)}{E(s)} = \frac{e^2/m \cdot 2/p}{s^2 + 2b_1s + w_{01}^2}, \\ W_2(s) = \frac{m_2(s)}{E(s)} = \frac{e^2/m \cdot (\sin a + \cos a) \cdot 2/p}{s^2 + 2b_2s + w_{02}^2}. \end{cases} \quad (16)$$

Выполнив в выражении (16) замену  $s \rightarrow jw$ , исходные дифференциальные уравнения (8), отражающие валентные колебания, можно представить соотношениями следующего вида:

$$\begin{cases} W_1(jw) = \frac{m_1(jw)}{E(jw)} = \frac{e^2/m \cdot 1/(p/2)}{w_{01}^2 - w^2 + j2b_1w}, \\ W_2(jw) = \frac{m_2(jw)}{E(jw)} = \frac{e^2/m \cdot (\sin a + \cos a)/(p/2)}{w_{02}^2 - w^2 + j2b_2w}. \end{cases} \quad (17)$$

Комплексные коэффициенты усиления  $W_1(jw), W_2(jw)$  характеризуют пропорциональность величины индуцированных дипольных моментов напряженности действующего электрического поля, т.е., по определению [2], они соответствуют комплексным поляризуемостям частиц.

Таким образом, комплексную поляризуемость, соответствующую валентным колебаниям, на основании сказанного выше и выражения (17) можно представить в виде следующих уравнений:

$$a_1 = \frac{e^2}{m} \frac{1/(p/2)}{w_{01}^2 - w^2 + j2b_1w}, \quad a_2 = \frac{e^2}{m} \frac{(\sin a + \cos a)/(p/2)}{w_{02}^2 - w^2 + j2b_2w}. \quad (18)$$

Аналогично применяя прямое преобразование Лапласа для случая деформационных колебаний молекулы воды, системе дифференциальных уравнений (13), позволяющей описать рассматриваемый вид колебаний, придадим вид:

$$\begin{cases} W_3(s) = \frac{m_3(s)}{E(s)} = \frac{m_0^2/I \cdot 1/2}{s^2 + 2b_3s + w_{03}^2}, \\ W_4(s) = \frac{m_4(s)}{E(s)} = \frac{m_0^2/I \cdot (1/2 - \sin 2a/2)}{s^2 + 2b_4s + w_{04}^2}. \end{cases} \quad (19)$$



Выполнив в выражении (19) замену  $s \rightarrow j\omega$ , исходные дифференциальные уравнения (13), отражающие деформационные колебания, можно представить соотношениями следующего вида:

$$\begin{cases} W_3(j\omega) = \frac{m_3(j\omega)}{E(j\omega)} = \frac{m_0^2/(2I)}{\omega_{03}^2 - \omega^2 + j2b_3\omega}, \\ W_4(j\omega) = \frac{m_4(j\omega)}{E(j\omega)} = \frac{m_0^2/I \cdot (1/2 - 1/p \cdot \sin 2a)}{\omega_{04}^2 - \omega^2 - j2b_4\omega}. \end{cases} \quad (20)$$

Комплексные коэффициенты  $W_3(j\omega)$ ,  $W_4(j\omega)$  полностью соответствуют комплексным поляризуемостям частиц.

Таким образом, комплексную поляризуемость, соответствующую деформационным колебаниям, на основании сказанного выше и выражения (20) можно представить в виде следующих уравнений:

$$a_3 = \frac{m_0^2}{2I} \frac{1}{\omega_{03}^2 - \omega^2 + j2b_3\omega}, \quad a_4 = \frac{m_0^2}{I} \frac{1/2 - 1/p \cdot \sin 2a}{\omega_{04}^2 - \omega^2 + j2b_4\omega}. \quad (21)$$

### Вычислительный эксперимент

Для проверки эффективности полученных математических моделей был проведен вычислительный эксперимент, направленный на имитационное моделирование спектра оптического показателя преломления воды и оценку полученных результатов на фоне данных физических измерений. Поскольку контрольные сведения о рассматриваемой характеристике обычно представляют собой табличные зависимости ее значений от длины волны прилагаемого электромагнитного излучения  $I$ , то моделировался длинноволновый спектр  $n(I)$ .

Характеристики исследуемого свойства воды, полученные в ходе проведенного вычислительного эксперимента, представлены на рис. 5. На этом графике точечный массив соответствует экспериментальной зависимости  $n(I)$  [8], сплошная линия отражает результаты имитационного моделирования.

Методика проведения вычислительного эксперимента заключалась в следующем.

Во-первых, на базе выражений (8) и (13), а также наборов значений (7) и (10) рассчитывались частотные характеристики комплексных ионных и дипольных поляризуемостей молекулы  $H_2O$  для диапазона длин волн от  $10^{-6}$  до  $3 \cdot 10^{-4}$  м, который соответствует области установления рассматриваемых видов поляризации.

Во-вторых, на основании полученных числовых массивов рассчитывались частотные характеристики комплексной диэлектрической проницаемости воды в рамках кибернетической модели.

В-третьих, с помощью уравнения

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{e'(\omega) + \sqrt{e'^2(\omega) + e''^2(\omega)}}{2}}$$

вычислялась частотная зависимость оптического показателя преломления, значения аргумента которой затем пересчитывались в эквивалентные длины волн по формуле  $\lambda = 2\pi c/\omega$  для получения требуемого длинноволнового спектра  $n(\lambda)$ .

В-четвертых, строились совместные графики аналитически найденной характеристики и ее физического аналога.

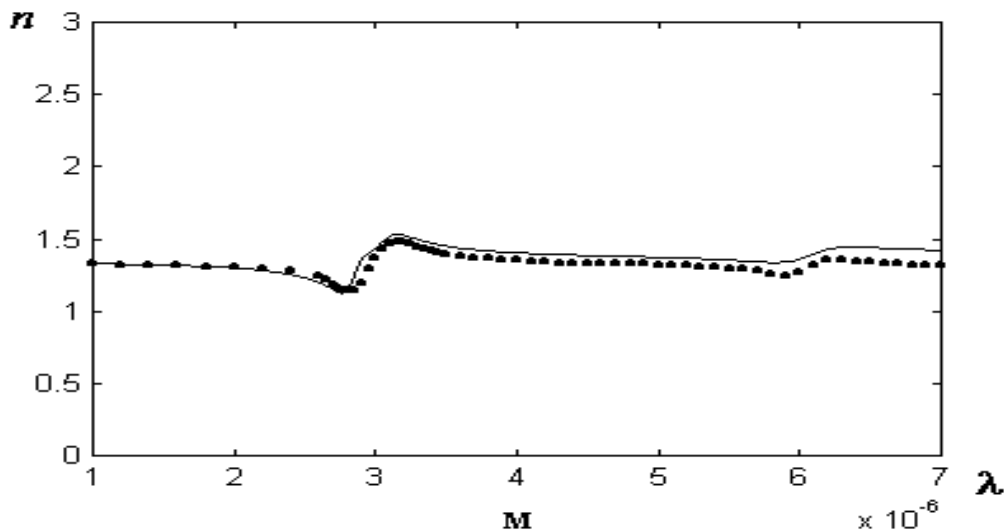


Рис 5. Длинноволновый спектр оптического показателя преломления воды.

Анализ полученных результатов показал, что моделируемый спектр достаточно адекватен реальным оптическим свойствам воды в областях валентных и упругих дипольных колебаний молекулы  $H_2O$ . Однако в диапазоне установления деформационных видов упругой ионной поляризации воды наблюдается существенное отклонение графиков расчетной и действительной характеристик, что требует пересмотра структуры уравнений соответствующих процессов.

### Заключение

Систематизирование процесса упругой ионной поляризации молекулы воды и детальное рассмотрение колебаний, обуславливающих рассматриваемый вид поляризации, привели к новым математическим моделям упругой ионной поляризации.

Проведенное моделирование спектра оптического показателя преломления воды на основе полученных моделей (8) и (13), соответствующих валентным и деформационным колебаниям молекулы воды, показало, что применение модели (8) и (13) более эффективно, чем моделей рассмотренных в работе [1].



## ЛИТЕРАТУРА

1. Еремина В.В., Костюков Н.С., Тюрина С.Ю. Моделирование оптического спектра воды в области упругой ионной поляризации // Информатика и системы управления. 2004. – № 2(8). – С. 32-39.
2. Сакнави Г.И. Физика диэлектриков. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1952.
3. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л. Гидрометеоиздат, 1975.
5. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов вузов. – М.: Наука, 1977.
6. Мальдельштамм Л.Е. Лекции по теории колебаний. – М.: Наука, 1972.
7. Еремина В.В., Костюков Н.С., Тюрина С.Ю. Математические модели процессов упругой ионной поляризации воды // Вестник АмГУ. – 2004. – № 25. – С. 20-22.
8. Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В. Оптические постоянные природных и технических сред: справочник. – Л.: Химия, 1984.

*Статья представлена к публикации членом редколлегии А.Д. Плутенко.*

УДК 519.86:793.3

© 2006 г. С.Л. Перцовский

(Институт автоматизации и процессов управления ДВО РАН, Владивосток)

## ОНТОЛОГООРИЕНТИРОВАННЫЙ ПОДХОД К РАЗРАБОТКЕ САПР СОВРЕМЕННОГО СОЛЬНОГО ТАНЦА

Рассматривается онтологоориентированный подход к созданию САПР современного сольного танца и методы разработки САПР на основе этого подхода. Приводятся примеры компьютерных моделей основных терминов онтологий танца, танцора и процесса проектирования танца, из которых формируется ядро САПР современного сольного танца.

### Введение

В настоящее время при создании музыкальных композиций [1, 2], разнообразной дизайнерской деятельности [3], в киноиндустрии и мультипликации [4] и даже в хореографии [5] находят применение системы автоматизации проектирования (САПР).

При проектировании танцев использование хореографами универсальных программных средств трехмерного моделирования движущегося человека [6, 7] практически невозможно, так как требует профессиональ-