

УДК 532:537.311.32

© 2008 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

ИМИТАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДЫ. II

Рассматривается возможность эффективного имитационного моделирования поляризационных свойств жидкого полярного диэлектрика, практически адекватных их физическим измерениям. Во второй части работы проанализирован параметрический синтез математической модели релаксационной поляризации пятимолекулярного конгломерата. Приведены результаты имитационного моделирования поляризационных спектров целиком структурированной воды.

Введение

Как известно [1 – 3], даже самая обыкновенная вода, находящаяся в своем натуральном состоянии, представляет собой некоторую равновесную смесь ее мономерных молекул с их клатратными соединениями, образованными за счет действия водородных связей. Очевидно, что доли присутствия в конечном вводимом объеме молекулярных кластеров (замкнутых структур) и молекулярных конгломератов (разомкнутых структур), учитывая их весьма различающиеся собственные параметры, существенно влияют на результирующие физические свойства воды, в том числе и на ее поляризационные характеристики.

В первой части работы [4] было показано, что основополагающий вклад в релаксационную поляризацию воды вносят только пятимолекулярные конгломераты H_2O . В свою очередь реализованные визуальные модели конгломератов данного типа позволили выявить ряд их геометрических параметров, необходимых для имитационного моделирования диэлектрических спектров исследуемой полярной жидкости. Таким образом, математическая модель вынужденной переориентации пятимолекулярного конгломерата воды, обусловленной действием переменного электрического поля с малой амплитудой, сформированная по аналогии с построением уравнения упругой дипольной поляризации [5, 6], может быть представлена выражением вида:

$$\frac{d^2 \mu_r(t)}{dt^2} + 2b_r \frac{d\mu_r(t)}{dt} + \omega_{0r}^2 \mu_r(t) = \frac{(5\mu_0)^2}{I_\Sigma} \cdot \frac{\pi}{2} E(t), \quad (1)$$

где b_r и ω_{0r} – соответственно коэффициент затухания и частота собственных колебаний конгломерата; μ_0 – собственный дипольный момент молекулы H_2O , равный $6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м; I_Σ – суммарный момент инерции рассматриваемой молекуляр-

ной связки; $E(t)$ – функция напряженности эффективного поля. На основании соотношения (1) комплексная поляризуемость $\alpha(j\omega)$ разбираемого конгломерата описывается уравнением:

$$\alpha(j\omega) = \frac{25\pi\mu_0^2/2I_\Sigma}{\omega_{0r}^2 - \omega^2 + j \cdot 2b_r\omega}, \quad (2)$$

где ω – частота внешнего электрического воздействия.

Следовательно, для осуществления имитационного моделирования рассматриваемых поляризационных спектров необходимо численное определение значений собственного параметра конгломерата I_Σ , а также динамических параметров процесса его релаксационной поляризации – b_r и ω_{0r} .

Собственные параметры пятимолекулярного конгломерата

Представление пятимолекулярного конгломерата воды в виде его тетраэдрической модели (рис. 1) позволяет свести решение задачи определения моментов его инерции к типовому расчету данных величин для тетраэдрического сферического волчка. Отметим, что при формировании данной модели учитывалось практическое совпадение центров масс молекул воды с геометрическими центрами атомов кислорода, размещенных в вершинах тетраэдра и точке пересечения его высот.

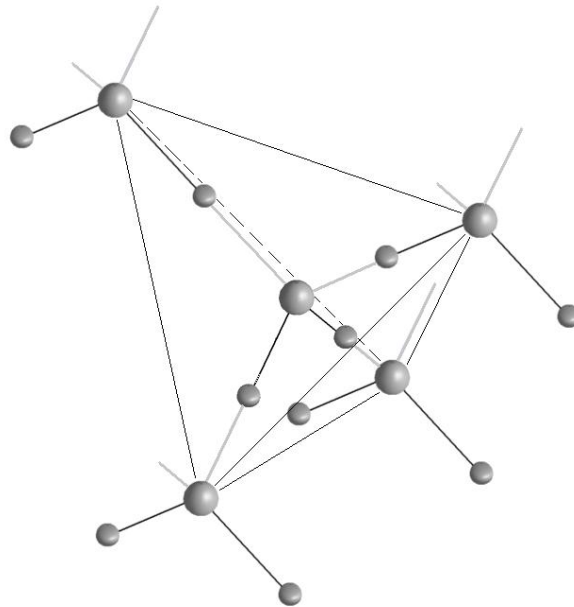


Рис. 1. Тетраэдрическая модель пятимолекулярного конгломерата воды.

В рамках подобной трактовки значения I_Σ будут эквивалентными между собой относительно каждой из трех ортогональных осей, совпадающих с молекулярными осями центральной молекулы, и могут быть найдены на базе формулы моментов инерции I названного волчка [7]:

$$I = \frac{8}{3}mr^2, \quad (3)$$

где m – масса элементов волчка, расположенных в вершинах тетраэдра; r – расстояние между его геометрическим центром и вершинами.

При этом, учитывая обстоятельство совпадения геометрических центров молекул воды с вершинами тетраэдрического каркаса ее пятимолекулярного конгломерата, величина параметра m может быть рассчитана как значение M молекулярной массы H_2O :

$$M = (2m_H + m_O)a_{em} = 2,9916 \cdot 10^{-26} \text{ кг}, \quad (4)$$

где m_H и m_O – соответственно массы атомов водорода и кислорода; a_{em} – величина атомной единицы массы.

В свою очередь геометрический параметр r , рассматриваемый с точки зрения решаемой задачи, как правило [1, 2], характеризуется через значение L , кратное длине химической связи О–Н ($R_{OH} = 0,9572 \cdot 10^{-10}$ м). Таким образом, суммарный момент инерции пятимолекулярного конгломерата воды может быть выражен следующей формулой:

$$I_{\Sigma} = \frac{8}{3} M (L R_{OH})^2. \quad (5)$$

Анализируя возможные значения расстояний между центрами частиц кислорода в водородных связях О–Н...О, заметим, что они определяются геометрическими размерами соответствующих частиц [2], т.е. суммой двух радиусов внешних (оптических) электронных орбиталей иона кислорода ($r_O = 1,3048 \cdot 10^{-10}$ м, [8]) и первого борковского радиуса для частицы водорода ($r_H = 0,5292 \cdot 10^{-10}$ м). Таким образом, величина коэффициента L не может быть меньше следующего значения:

$$L = \frac{2r_O + r_H}{R_{OH}} \approx 3,3. \quad (6)$$

Следовательно, минимальное значение величины суммарного момента инерции пятимолекулярного конгломерата воды будет равным:

$$I_{\Sigma \min} = \frac{8}{3} M (2r_O + r_H)^2 = 7,8594 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2. \quad (7)$$

Поскольку представленная формула позволяет получить конкретное значение I_{Σ} , то, учитывая общий вид числителя комплексной поляризуемости (2) изучаемой молекулярной связки, можно отметить, что первая часть задачи параметрического синтеза исследуемого процесса, направленная на определение собственных параметров пятимолекулярного конгломерата, оказывается решенной.

Динамические параметры релаксационной поляризации

Сложность внутреннего устройства изучаемой физической системы, характеризующаяся хаотичностью исходного расположения молекул воды, а также разнообразием и неустойчивостью их ассоциатов, обуславливает отсутствие расчетных формул динамических параметров большинства поляризационных процессов. Причина этого заключается в необходимости точных сведений о конфигурации ближнего порядка частиц, позволяющих вычислить надлежащие частоты собственных колебаний и коэффициенты их затухания. Таким образом, для определе-

ния значений b_r и ω_{0r} принято использовать эмпирическую методику, основанную на использовании экспериментальных данных об оптических свойствах воды, полученных методами абсорбционной спектроскопии (рис. 2).

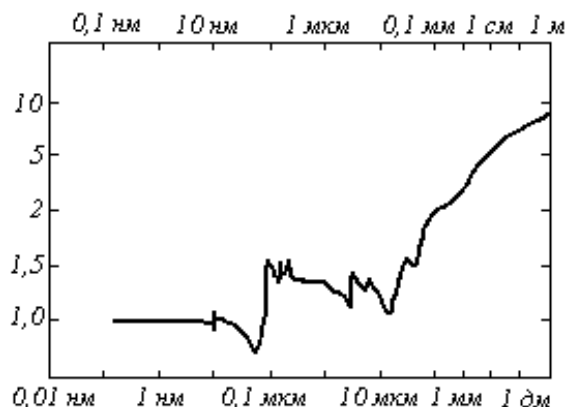


Рис. 2. Оптический спектр обычной воды [9].

Анализ физического спектра обыкновенной воды показывает, что в области частот установления процессов ее релаксационной поляризации, соответствующей длинноволновому диапазону от 10^{-3} до 10^{-1} м, наблюдается только одна полоса поглощения с максимумом на длине волны, равной 10^{-2} м. Поскольку данный резонансный выброс оказывается одиночным, то достаточно обоснованным является вывод о его связи с единственной разновидностью ассоциатов воды, а именно – ее пятимолекулярным конгломератом. Следовательно, значение частоты собственных колебаний, необходимое на втором этапе параметрического синтеза, может быть задано как $\omega_{0r} = 1,8837 \cdot 10^{11}$ рад/с, т.е. эквивалентно длине волны 10^{-2} м.

В свою очередь величина коэффициента затухания релаксационных колебаний, определяемая на базе общепринятой эмпирической методики, может быть рассчитана равной полуширине рассматриваемой полосы поглощения. Или же, принимая во внимание физическую сущность анализируемого процесса, искомое значение может быть задано кратно частоте собственных колебаний, – например, как $b_r = 2,5\omega_{0r}$.

Поляризационные спектры структурированной воды

Наличие формулы релаксационной поляризуемости пятимолекулярного конгломерата (1), а также величин его собственных параметров и значений динамических коэффициентов исследуемого процесса позволяет непосредственно перейти к решению задачи имитационного моделирования поляризационных спектров H_2O , охватывающих широкий диапазон частот внешнего электрического поля. Отметим, что частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon(j\omega)$, структурно входящие в уравнение оптического показателя преломления, могут быть представлены ее универсальной кибернетической моделью [5, 6]:

$$\varepsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\varepsilon_0} \sum_{i=1}^K \alpha_i(j\omega) N_i, \quad (8)$$

где ε_0 – электрическая постоянная; $\alpha_i(j\omega)$ – комплексные поляризуемости частиц; K – общее число их разновидностей; N_i – концентрации одинаковых частиц в единице объема. При этом учет вкладов упругих разновидностей поляризации молекулы воды в результирующее поляризованное состояние ее элементарного объема может быть эффективно выполнен на базе соответствующих выражений $\alpha_i(j\omega)$, см. [5, 6].

С целью проведения предварительной оценки влияния релаксационной поляризации ассоциатов H_2O на ее реально наблюдаемые оптические свойства был проведен ряд вычислительных экспериментов. Их объектами являлись гипотетические модели полностью структурированной воды двух типов. В качестве первого типа выступал некоторый элементарный объем воды, заполненный исключительно ее пятимолекулярными тетраэдрическими конгломератами, а в роли второго – объем, наводненный только двадцатимолекулярными додекаэдрическими кластерами. Очевидно, что в первом случае концентрации конгломератов рассчитывались как 1/5 часть от общего числа молекул H_2O , а во втором – как 1/20 часть.

Результаты имитационного моделирования соответствующих оптических спектров, а также визуальные модели надлежащих молекулярных ассоциатов приведены на рис. 3 и 4, на которых сплошные линии отражают гипотетические кривые, а точечные массивы являются данными физических измерений [9]. Анализ первого из приведенных графиков показал, что в случае присутствия значительного числа пятимолекулярных конгломератов вклад релаксационной поляризации становится более значительным, чем у обыкновенной воды, в результате величина ее показателя преломления возрастает в несколько раз. В свою очередь, если в конечном водном массиве из всех возможных молекулярных связок H_2O имеют место только ее кластерные соединения, то показатель преломления такой воды – в несколько раз меньше, чем обычно наблюдаемый для ее натурального (неструктурированного) состояния.

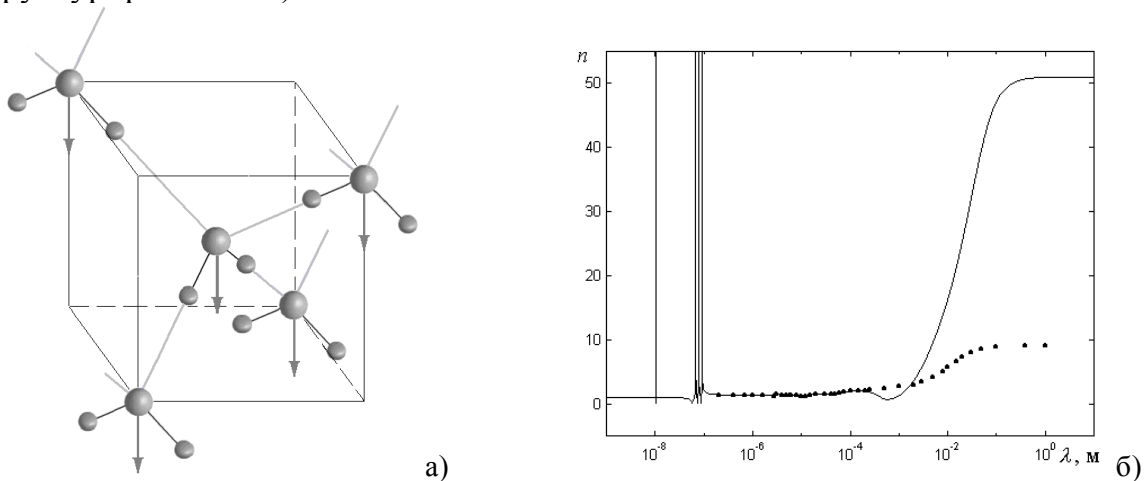


Рис. 3. Имитационные характеристики структурированной воды I типа: а) структура пятимолекулярного конгломерата; б) оптический спектр.

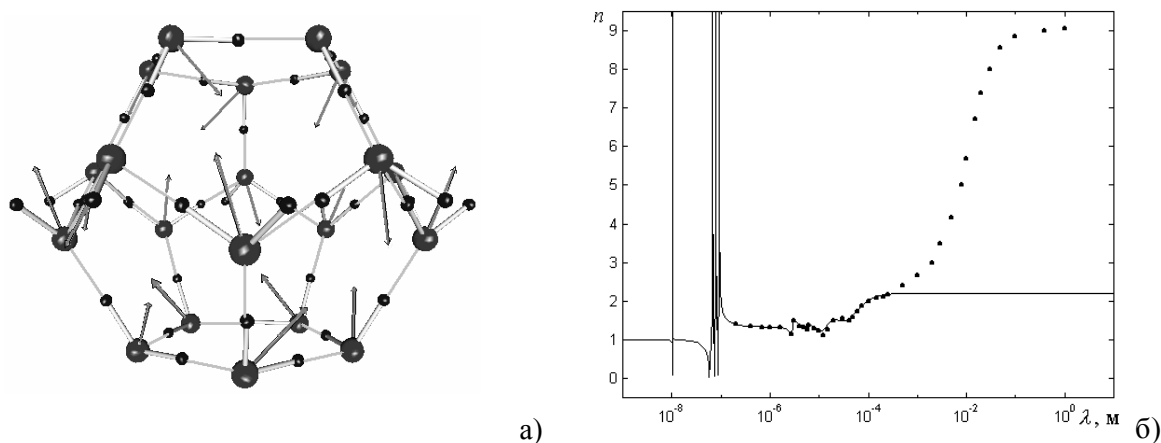


Рис. 4. Имитационные характеристики структурированной воды II типа:
а) структура двадцатимолекулярного кластера; б) оптический спектр.

Заключение

Таким образом, на основании новых полученных результатов можно дополнить выводы, представленные в первой части настоящей работы. Во-первых, основной вклад в релаксационную поляризацию воды вносят только ее молекулярные конгломераты, объективно обладающие собственным дипольным моментом, вклад же кластерных соединений равен нулю. Во-вторых, специфическое структурирование конечного объема H_2O , реализуемое с целью получения определенных концентраций кластеров и конгломератов, позволяет существенно менять оптические и диэлектрические свойства воды на базе ее одного и того же исходного химического состава. Кроме того, следует отметить, что подобные теоретически выявленные обстоятельства хорошо согласуются с данными современных исследований физических свойств структурированной воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Габуда С.П. Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982.
2. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
3. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
4. Еремина В.В. Имитационные модели релаксационной поляризации воды. I // Информатика и системы управления. – 2008. – № 1(15). – С. 38-45.
5. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. I // Информатика и системы управления. – 2007. – № 1(13). – С. 12-21.
6. Еремина В.В. Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. II // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2(14). – С. 78-89.
7. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. – М.: Наука, 1965.
8. Еремин И.Е., Еремина В.В., Костюков Н.С. Моделирование электронно-атомной структуры конденсированных диэлектриков. – Благовещенск: АмГУ, 2006.
9. 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.