



УДК 621.315

© 2007 г. **В.В. Еремина**, канд. физ.-мат. наук
(Амурский государственный университет, Благовещенск)

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ УПРУГИХ ВИДОВ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДЫ. I

Рассматривается возможность построения аналитического описания совокупной картины процессов упругой поляризации молекулы воды, позволяющего моделировать имитационные спектры, практически адекватные их физическим аналогам. В первой части работы сформулирована постановка задачи, а также показана эффективность применения кибернетической модели диэлектрической проницаемости к полярной жидкости.

Введение

К одной из особенностей вынужденной электрической поляризации жидких диэлектрических сред относится увеличение видов поляризационных процессов, вызванное дополнительной подвижностью молекул вещества, находящегося в жидком состоянии. Самой распространенной в природе жидкостью, а соответственно и наиболее часто используемым в технике жидким полярным диэлектриком является вода. При этом ее молекула обладает практически всеми видами упругой деформации заряженных частиц, вызываемой действием слабого электрического поля. Данные обстоятельства определили наличие многочисленных и самых разнообразных экспериментальных данных, позволяющих достоверно оценить адекватность моделей, используемых для описания диэлектрических свойств полярных жидкостей. Очевидно, что построение математических моделей упругих разновидностей поляризации воды невозможно без учета микроструктуры ее изолированной молекулы.

Общая картина поляризации молекулы воды

Рассмотрим ряд аспектов, связанных с физико-химическими деталями строения молекулы H_2O , а также общепринятыми элементами ее стереометрического описания в гипотетическом равновесном состоянии, при котором молекула находится в полном покое, т.е. она не колеблется и не вращается. В рамках такой трактовки атомные ядра частиц, составляющих молекулу воды, образуют равнобедренный треугольник с тупым углом при

атоме кислорода. Длины r валентных связей $O-H$, а также плоский угол α между ними определены достоверно с высокой степенью точности. Следует отметить, что при вычислении характеристик ориентационных видов поляризации воды важен учет моментов инерции относительно ее молекулярных осей. Для решения данной задачи используется следующая декартова система естественных координат. Начало отсчета располагается в центре масс молекулы. Ось z принадлежит молекулярной плоскости, образованной двумя частицами водорода и частицей кислорода и является биссектрисой валентного угла HOH . Ось y также принадлежит плоскости молекулы, она перпендикулярна оси x . Ось x перпендикулярна осям z и y (рис. 1).

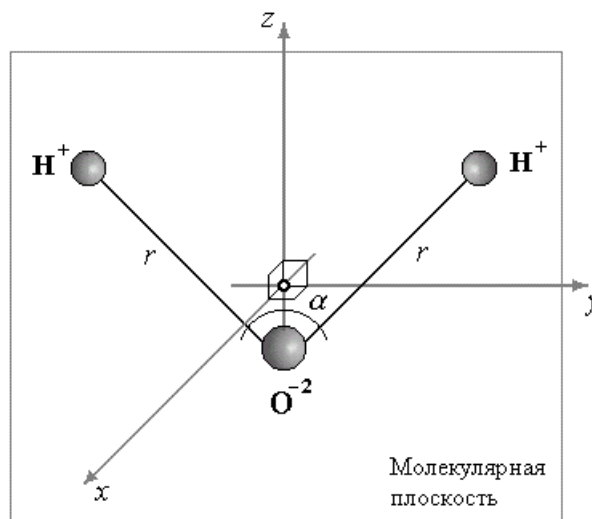


Рис. 1. Структурные элементы молекулы воды.

Значения молекулярных параметров, а также величины моментов инерции I относительно перечисленных осей, рассчитанные в рамках модели равновесного состояния [1], представлены в табл. 1.

Таблица 1

Длина связи r , 10^{-10} м	Валентный угол HOH	Моменты инерции, 10^{-47} кг·м ²		
		I_x	I_y	I_z
0,95718	104,523°	2,9376	1,0220	1,9187

Помимо вынужденной поляризации электронных оболочек атомов вещества, имеющей место независимо от его структуры и агрегатного состояния, общая совокупность поляризационных процессов, происходящих с изолированной молекулой воды под действием переменного электрического поля малой амплитуды, может быть подразделена на две основные группы [1, 2]. Во-первых, это явления деформации частиц, составляющих молекулу H_2O , называемые внутримолекулярными колебаниями. Во-вторых, ориентационные процессы, обусловленные изменением положения молекулы относительно ее исходного уравновешенного состояния, ко-

торые называют межмолекулярными колебаниями.

К первой группе относятся валентные и деформационные колебания химических связей $O-H$, т.е. трансформации, связанные с изменением внутренних координат составляющих их атомных ядер. Под валентными колебаниями понимаются смещения, отвечающие линейным изменениям длин валентных связей OH , а под деформационными колебаниями – изменения величин молекулярных углов HOH . В свою очередь, упругая дипольная поляризация молекулы H_2O обуславливается двумя разновидностями колебаний, при которых она движется как единое целое, т.е. изменяются ее внешние координаты. Повороты молекулы вокруг координатных осей называют либрационными колебаниями, а ее поступательное движение – трансляционными колебаниями. Схематичное изображение сущности перечисленных разновидностей поляризационных явлений приведено на рис. 2.

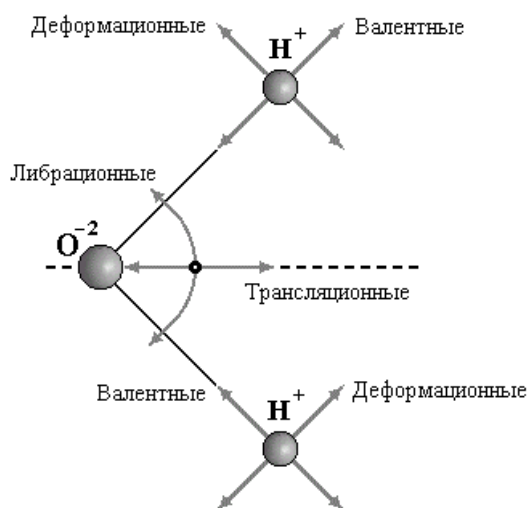


Рис. 2. Виды молекулярных колебаний воды.

Известно, что построение уравнений процессов, обусловленных электрической поляризацией полярной жидкости, может быть выполнено на базе составления балансов сил, действующих на ее локализованную молекулу. При этом решение задачи параметрического синтеза сформированных подобным образом выражений сопряжено с рядом трудностей, вызванных известной стохастичностью разбираемых систем, которые зачастую не могут быть устранены в рамках положений классической теории поляризации диэлектриков. Поэтому, как правило, частоты собственных колебаний частиц, участвующих в совокупности разбираемых процессов, определяются на основании эмпирических данных, полученных в результате физических измерений колебательных спектров конкретного образца.

В настоящее время для определения максимумов полос поглощения, которые с точки зрения параметрического синтеза уравнений поляризационных процессов, обуславливающих виды молекулярных колебаний, могут быть рассмотрены в качестве частот собственных колебаний соответ-

ствующих частиц, используется абсорбционная спектроскопия. Учитывая, что диапазон установления упругой ионной и дипольной поляризации диэлектрического образца ограничивается инфракрасной областью оптического спектра, наиболее приемлемой для изучения вышеперечисленных поляризационных следует считать инфракрасную спектроскопию.

Рассмотрим теоретические положения, эмпирически связывающие значения волновых чисел ν экспериментально обнаруженных полос поглощения связанной молекулы H_2O с ее внутри- и межмолекулярными видами колебаний, вызванными переменным электрическим полем гармонического характера и малой амплитуды. Данные об экспериментальных колебательных спектрах воды, полученные различными исследователями [1 – 3], выявляют следующий достаточно достоверный набор полос поглощения, а также принятые предположения их соответствия видам молекулярных колебаний.

1. Широкая неправильной формы полоса с главным максимумом около 3490 см^{-1} относится к комбинации валентных колебаний обеих связей OH с первым обертоном деформационных мод молекулярного угла HOH .

2. Очень широкая и весьма слабая полоса с максимумом около 2125 см^{-1} чаще всего объясняется некоторой комбинацией деформационных и либрационных колебаний молекулы H_2O .

3. Полосу с максимумом около 1645 см^{-1} принято полагать обусловленной оставшейся, т.е. второй разновидностью деформационных колебаний валентного угла HOH .

4. Наибольшей интенсивностью обладает полоса максимумом около 700 см^{-1} , которая относится к либрационным колебаниям молекулы H_2O .

5. Полоса с максимумом около 193 см^{-1} проявляется как отчетливое плечо вышеназванной полосы, поэтому ее объясняют заторможенными трансляциями молекулы H_2O .

Числовые значения максимумов полос поглощения, наблюдаемых в колебательных спектрах воды, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Литература [3]		Литература [1]		Литература [2]	
$\nu, \text{см}^{-1}$	колебания	$\nu, \text{см}^{-1}$	колебания	$\nu, \text{см}^{-1}$	колебания
от 3590 до 3150	валентные	3920	валентные	3490 ± 10	валентные
		3490	валентные	3420 ± 10	валентные
		3280	деформац.	3250 ± 10	деформац.
от 1680 до 1600	деформац.	2125	деф.+либр.	2130 ± 20	деф.+либр.
		1645	деформац.	1640 ± 5	деформац.
от 840 до 330	либрац.	685	либрац.	700 ± 5	либрац.
		193	трансляц.	170 ± 5	трансляц.

С другой стороны, корреспонденция экспериментально определенных полос поглощения соответствующим разновидностям вынужденных колебаний элементов структуры, а также непосредственно самой молекулы H_2O обычно осуществляется в рамках следующих предпосылок [1, 2]. Поскольку известно, что колебательные характеристики воды в полной мере содержат все основные черты спектрального проявления водородной связи, которая имеет донорно-акцепторный характер, то, учитывая асимметрию молекулы H_2O , могут быть выделены две пары полос поглощения, обусловленные соответственно растяжением и ориентацией каждой из связей OH , т.е. их валентными и деформационными колебаниями, которые вызваны изменением естественных координат самой молекулы.

В свою очередь при ассоциации молекул воды между собой возникают межмолекулярные связи, которые вводятся дополнительным набором естественных внешних координат. В зависимости от вида движения рассматриваемой молекулы, т.е. ее вращения как единого целого вокруг некоторой оси или же поступательного смещения, колебания подобного типа подразделяются на либрационные и трансляционные. Отметим, что на базе классического объяснения данные явления трактуются как смешанные и четко различаются только в тех случаях, когда образуемый молекулой комплекс сохраняет симметрию ее равновесного состояния. При этом частоты чисто либрационных колебаний молекулы H_2O полагаются наиболее высокими из соответствующей группы полос поглощения, а частоты трансляционных колебаний – более низкими.

В рамках классической теории поляризации разбираемые явления могут быть представлены следующей системой уравнений [4]:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 m_{el}(t)}{dt^2} + 2b_{el} \frac{dm_{el}(t)}{dt} + w_{0el}^2 m_{el}(t) &= \frac{8e^2}{m_e} E(t), \\ \frac{d^2 m_{I k}(t)}{dt^2} + 2b_{I k} \frac{dm_{I k}(t)}{dt} + w_{0I k}^2 m_{I k}(t) &= \frac{q_H^2}{M} E(t), \quad k = \overline{1,4}, \\ \frac{d^2 m_d(t)}{dt^2} + 2b_d \frac{dm_d(t)}{dt} + w_{0d}^2 m_d(t) &= \frac{m_0^2}{I} E(t), \end{aligned} \quad (1)$$

где $\mu_{el}(t)$, $\mu_{I k}(t)$ и $\mu_d(t)$ – временные функции, отражающие динамики изменения дипольных моментов, обусловленных соответственно упругой электронной, упругой ионной и дипольной поляризациями молекулы воды; k – индекс разновидностей трансформации химических связей OH (две пары валентных и деформационных колебаний); b_{el} , $b_{I k}$, b_d и w_{0el} , $w_{0I k}$, w_{0d} – динамические параметры уравнений соответствующих процессов; $8e$ – электрический заряд оптической оболочки иона кислорода, заполненной восемью электронами; m_e – масса электрона; q_H – заряд иона водорода; M – приведенная масса связи OH ; μ_0 и I – собственный дипольный момент и момент инерции молекулы H_2O .

Следовательно, частотные зависимости комплексных поляризуемостей частиц, вытекающие на основании преобразования соответствующих выражений (1), выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned}
 a_{el}(j\omega) &= \frac{8e^2/m_e}{\omega_{0el}^2 - \omega^2 + j2b_{el}\omega}, \\
 a_{Ik}(j\omega) &= \frac{q_H^2/M}{\omega_{0Ik}^2 - \omega^2 + j2b_{Ik}\omega}, \quad k = \overline{1,4}, \\
 a_d(j\omega) &= \frac{m_0^2/I}{\omega_{0d}^2 - \omega^2 + j2b_d\omega}.
 \end{aligned} \tag{2}$$

Числовые значения параметров, необходимые при проведении практических расчетов поляризационных свойств рассматриваемой жидкости традиционно определяются исходя из следующих соображений. Частоты собственных колебаний каждой разновидности частиц задаются согласно значениям полос поглощения, а коэффициенты их затухания – как полуширины соответствующих полос (например, по данным [2]). Приведенная масса химической связи OH вычисляется по формуле:

$$M = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}, \tag{3}$$

где m_1 и m_2 – соответственно массы атомов водорода и кислорода. Величина собственного дипольного момента молекулы воды, измеренная экспериментально, равна $6,1 \cdot 10^{-30}$ Кл·м, а ее момент инерции может быть рассмотрен как среднее арифметическое значение величин I_x , I_y и I_z из табл. 1. Таким образом, в наличии имеются все аспекты, предоставляющие возможность рассчитывать непрерывные частотные или аналогичные им диэлектрические спектры воды.

Выбор модели комплексной диэлектрической проницаемости

В рамках положений классической теории поляризации расчет частотных характеристик диэлектрических свойств материалов осуществляется на базе подстановки выражений комплексных поляризуемостей частиц в конкретную статическую формулу диэлектрической проницаемости ϵ , выбираемую для каждого исследуемого образца в зависимости от его структуры или агрегатного состояния. Однако даже при использовании подобного достаточно богатого набора типовых вычислительных инструментов, как правило, не удается получить достаточно эффективного соответствия вычисляемых спектров их физическим аналогам. В целях выбора наиболее подходящей модели диэлектрической проницаемости был проведен ряд соответствующих вычислительных экспериментов с использованием ее наиболее известных формулировок.

В работе [4] для вычисления поляризационных характеристик воды

было предложено использовать уравнение комплексной диэлектрической проницаемости Борна [5]:

$$\epsilon(j\omega) = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \sum_{i=1}^K a_i(j\omega) N_i, \quad (4)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная; K – общее число разновидностей поляризуемых частиц; N_i – их концентрации в единице объема. Результаты имитационного моделирования вещественной частотной характеристики комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$ исследуемой жидкости, полученные на базе моделей (2) и (4), представлены на рис. 3.

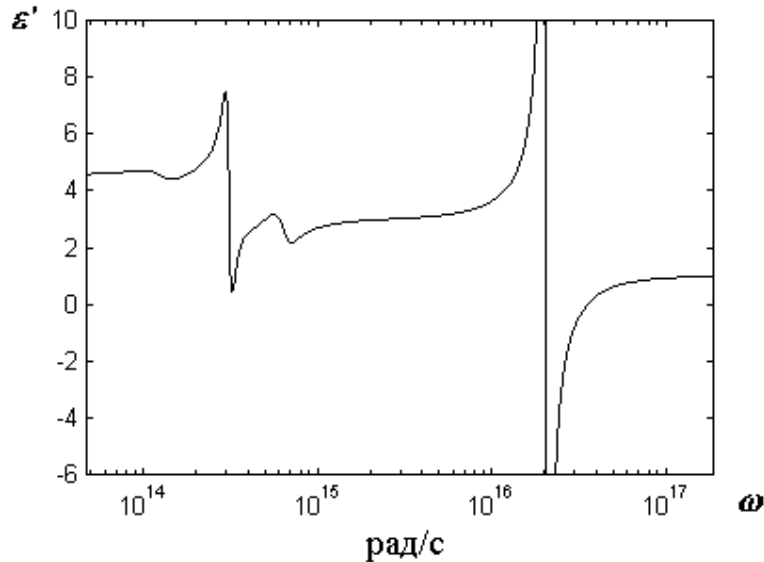


Рис. 3. Диэлектрический спектр воды, рассчитанный по модели Борна.

Оценка полученного спектра показывает, что используемые для его расчетов уравнения оказываются вполне приемлемыми, поскольку внешний вид графика с качественной точки зрения полностью укладывается в рамки общепринятых представлений о частотной зависимости диэлектрической проницаемости материала. При этом основным недостатком применения формулы Борна является то, что она принципиально не учитывает действия электрических полей, которые возникают при поляризации ближайшего окружения произвольной молекулы, локализованной в плотной среде и существенно влияют на величину эффективного поля, действующего на частицу.

В свою очередь, базовой теоретической моделью, позволяющей описать картину напряженности локального поля, является схема механизма его формирования, предложенная Лорентцем, отсюда вытекает уравнение комплексной диэлектрической проницаемости Клаузиуса-Мосотти следующего вида [6]:

$$\frac{\epsilon(j\omega) - 1}{\epsilon(j\omega) + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^K a_i(j\omega) N_i. \quad (5)$$

Частотный спектр рассматриваемой характеристики $\epsilon'(\omega)$ воды, рассчитанный с помощью выражений (2) и (5), отражен на рис. 4.

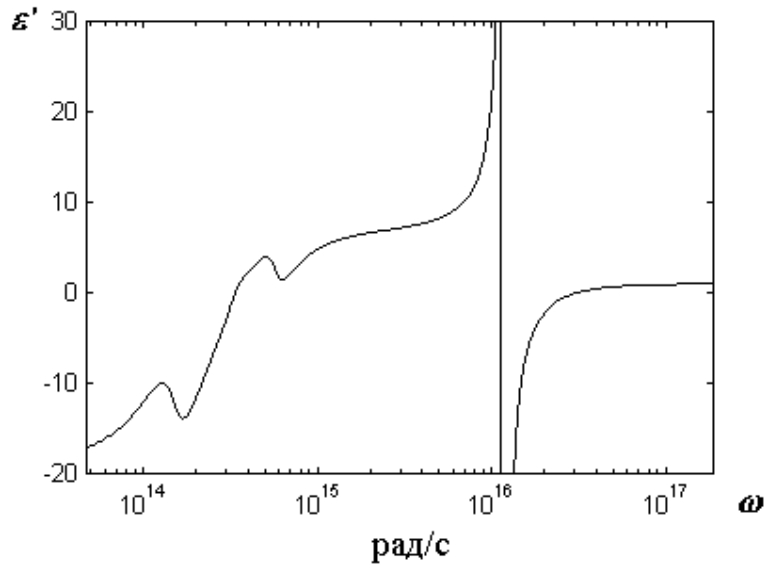


Рис. 4. Диэлектрический спектр воды, отвечающий модели Клаузиуса-Мосотти.

Анализ полученного графика показывает, что использование формулы (4) приводит к появлению факта «катастрофы Мосотти», обусловленного наличием отрицательных значений рассматриваемой характеристики в области установившихся режимов поляризационных процессов. С целью ликвидации данного обстоятельства в рамках классической физики диэлектриков существует целый ряд концепций [7]: модельная теория Онзагера; статистическая теория Кирквуда и др. Однако все подобные трактовки так или иначе базируются на модификации модели формирования локального поля Лорентца посредством ввода в его описание различного рода субъективных поправок.

С другой стороны, принципиальная причина названного негативного обстоятельства может быть объективно устранена без изменения приближения Мосотти – за счет уточнения с позиций технической кибернетики причинно-следственных отношений между внешним, деполяризующим и локальным полями, представленными в рамках исходных положений модели Лорентца. Действительно, непосредственное выражение комплексной диэлектрической проницаемости материала в рамках строгих математических преобразований исходной системы дифференциальных уравнений, описывающих совокупность поляризационных процессов с явным указанием имеющих в них место обратных связей, позволяет сформировать ее «кибернетическую модель» [8]:

$$\epsilon(j\omega) = 1 + \frac{2}{3\epsilon_0} \sum_{i=1}^K a_i(j\omega) N_i. \quad (6)$$

Итоги имитационного моделирования частотного спектра вещественной

части комплексной диэлектрической проницаемости воды, рассчитанного в рамках кибернетической модели (6), изображены на рис. 5.

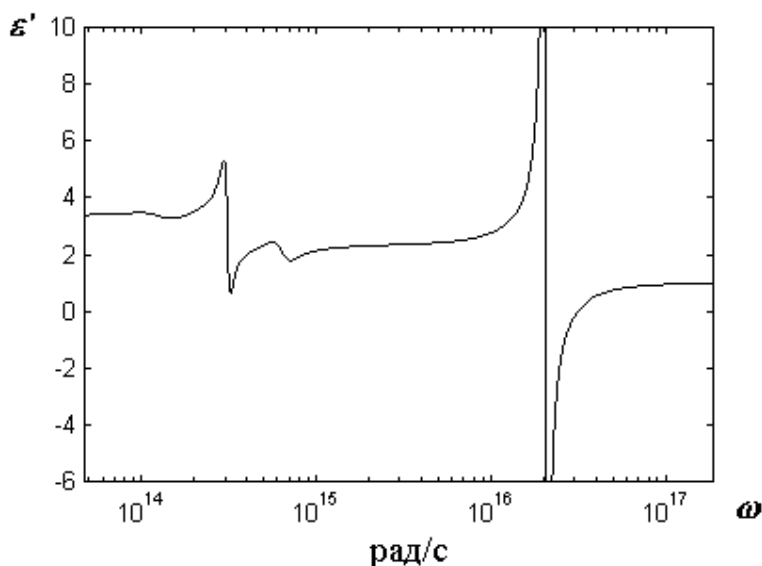


Рис. 5. Диэлектрический спектр воды по кибернетической модели.

Анализ полученных результатов показывает, что применение кибернетической модели диэлектрической проницаемости материала полностью исключает возможность появления отрицательных значений $\epsilon'(\omega)$ в области частот, соответствующих установившимся режимам разбираемых процессов, т.е. практически устраняет катастрофу Мосотти, несмотря на использование его приближения в принципиальной схеме формирования локального поля Лорентца. При этом расчетная характеристика достаточно правильно отражает зависимость диэлектрической проницаемости полярной жидкости от частоты приложенного электрического поля с качественной точки зрения.

Заключение

Описанная часть проводимого исследования возможности построения аналитического описания совокупной картины процессов упругой поляризации молекулы воды, практически адекватного их физическим аналогам, позволяет сформулировать следующие промежуточные выводы.

Во-первых, решение задачи структурного синтеза исходных выражений, отражающих динамику исследуемых явлений, может быть сведено к формированию дифференциальных уравнений второго порядка, описывающих вынужденные гармонические колебания с трением.

Во-вторых, динамические параметры поляризационных процессов, протекающих в молекуле воды, могут быть заданы на базе эмпирических данных об измерениях ее оптических спектров. Исключение составляют постоянные упругой электронной поляризации, которые, в свою очередь, достаточно эффективно определяются с теоретических позиций.



В-третьих, наиболее подходящей формулой комплексной диэлектрической проницаемости полярной жидкости является ее кибернетическая модель, поскольку она, принципиально не меняя схему формирования напряженности эффективного поля Лорентца, полностью исключает возможность проявления катастрофы Мосотти.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
2. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
3. *Золотарев В.М., Морозов В.Н., Смирнова Е.В.* Оптические постоянные природных и технических сред: справочник. – Л.: Химия, 1984.
4. *Костюков Н.С., Банышева В.В.* Поляризационные процессы в воде // *Электричество*. – 2001. – № 11. – С.66-69.
5. *Сканави Г.И.* Физика диэлектриков: область слабых полей. – М.; Л.: Техтеориздат, 1949.
6. *Хиппель А.Р.* Диэлектрики и волны. – М.: ИЛ, 1960.
7. *Потапов А.А.* Деформационная поляризация: поиск оптимальных моделей. – Новосибирск: Наука, 2004.
8. *Костюков Н.С., Еремин И.Е.* Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // *Электричество*. – 2004. – № 1. – С.50-54.

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

УДК 534.1

© 2007 г. **Л. Кохаупт**, д-р техн. наук
(Технический университет прикладных наук, Берлин)

КРАТКИЙ ОБЗОР РАЗВИТИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ИСЧИСЛЕНИЯ ДЛЯ НОРМ С ПРИЛОЖЕНИЯМИ К ПРОБЛЕМАМ КОЛЕБАНИЙ

Сообщается о результатах серии работ по развитию дифференциального исчисления для норм матричных и векторных функций. Эти результаты могут быть применены к различным проблемам колебаний, в частности, при определении оптимальных верхних границ для описания асимптотического поведения исходных функций.

Введение

В этой статье дан краткий обзор метода дифференциального исчисления, разработанного автором для норм матричных и векторных функций.