

наблюдаемым свойствам. При этом предлагаемая вычислительная методика является детально проработанной и достаточно универсальной. Таким образом, с одной стороны, она представляет собой вполне надежную научно-исследовательскую технологию, позволяющую расширить знания о механизмах вынужденной электрической поляризации разбираемых материалов; с другой стороны, эта методика может быть использована на прикладном (инженерном) уровне для решения задач прогнозирования эксплуатационных характеристик композиционных диэлектриков с заданным химическим составом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Выдрик Г.А., Костюков Н.С. Физико-химические основы производства и эксплуатации электрокерамики. – М., 1971.
2. Костюков Н.С., Еремин И.Е. Кибернетическая модель процесса упругой электронной поляризации диэлектрика // Электричество. – 2004. – № 1. – С. 50-54.
3. Костюков Н.С., Еремин И.Е., Оверчук В.А. Системная модель упругой электронной поляризации кристалла фторида лития // Перспективные материалы. – 2006. – № 2. – С. 33-38.
4. Еремин И.Е., Цаплина С.А. Моделирование характеристик упругой электронной поляризации флюорита. I // Информатика и системы управления. – 2006. – № 2 (12). – С. 7-16.
5. Еремин И.Е., Цаплина С.А. Моделирование характеристик упругой электронной поляризации флюорита. II // Информатика и системы управления. – 2007. – № 1 (13). – С. 3-11.
6. Еремин И.Е., Цаплина С.А. Моделирование электронной поляризации кристаллических соединений фтора // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2 (14). – С. 67-78.
7. Ефимов А.И. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. – Л.: Химия, 1983.
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 532:537.311.32

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

### ИМИТАЦИОННЫЕ МОДЕЛИ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ВОДЫ. I

Рассматривается возможность эффективного имитационного моделирования поляризационных свойств жидкого полярного диэлектрика, практически адекватных их физическим аналогам. В первой части работы рассмотрены виртуальные модели кластеров и конгломератов молекул  $H_2O$ , переориентация которых лежит в основе явлений релаксационной поляризации элементарного объема обыкновенной воды.

## Введение

Планетарный масштаб значения самой обыкновенной воды в жизни человечества определяется весьма широким набором ее фундаментальных качеств, – например, возможностью выступать в роли универсального растворителя или же представлять собой основной составной компонент бесчисленного множества объектов живой и неживой природы. Подобное положение вещей естественным образом предопределяет неизбежную актуальность проблемы всестороннего изучения состава, структуры и свойств воды, рассматриваемой как в виде совокупности ее отдельных молекул, так и с учетом существования их различных кластратных соединений. Кроме того, сама сущность релаксационной поляризации воды состоит в переориентации молекулярных ассоциатов воды, происходящей под воздействием переменного электрического поля с малой амплитудой.

В работах [1, 2] было показано, что совокупность упругих видов поляризации исследуемого диэлектрика может быть достаточно эффективно описана набором линейных дифференциальных уравнений, отражающих вынужденные затухающие колебания частиц изолированных молекул  $\text{H}_2\text{O}$  и учитывающих обратные связи, объективно существующие в любой диэлектрической системе. Таким образом, в рамках гипотезы о возможности адекватного представления процессов релаксационной поляризации воды с помощью математического описания характеристик соответствующей линейной динамической системы управления каждая их разновидность может быть представлена уравнением:

$$\frac{d^2 \mathbf{m}_r(t)}{dt^2} + 2b_r \frac{d\mathbf{m}_r(t)}{dt} + w_{0r}^2 \mathbf{m}_r(t) = \frac{\sum_{i=1}^n \mathbf{m}_{0i}^2}{I_\Sigma} E(t), \quad (1)$$

где  $b_r$  и  $w_{0r}$  – соответственно коэффициент затухания и частота собственных колебаний молекулярного кластрата воды определенного вида;  $\mathbf{m}_{0i}$  – проекции векторов собственных дипольных моментов  $n$ -го числа молекул, образующих кластрат, на направление силовых линий внешнего электрического поля;  $I_\Sigma$  – суммарный момент инерции рассматриваемой молекулярной связки;  $E(t)$  – функция напряженности эффективного поля. Отметим, что численные значения динамических коэффициентов  $b_r$  и  $w_{0r}$ , для каждого из уравнений типа (1) могут быть заданы на основании данных о физических измерениях поляризационных спектров воды [3]. В свою очередь, вопросы определения пространственных параметров конкретного кластрата требуют использования его визуальной модели, которая позволяет свести нахождение величин  $\mathbf{m}_{0i}$  и  $I_\Sigma$  к решению задачи общей механики.

Следует отметить, что в зависимости от формы представления объектов исследования, а также сложных систем выделяют реальное и мысленное моделирование. При реальном моделировании – натурном или физическом – воплощается возможность синтеза и анализа различных характеристик на реальном объекте целиком или же его части. Естественно, что этот вид моделирования является наиболее адекватным, однако область его применения существенно ограничивается спецификой исследуемых систем. В свою очередь мысленное моделирование, которое может быть наглядным, символическим и математическим, чаще всего ока-

зывается единственным способом изучения свойств объектов, практически не реализуемых в заданном интервале времени либо существующих вне условий, возможных для их физического воссоздания. При этом одним из перспективных подходов к созданию наглядных образов означенных систем является их макетирование на ЭВМ. Таким образом, первая часть настоящей работы посвящена вопросам построения виртуальных моделей молекулярных клатратов воды, позволяющих определить требуемые динамические параметры процессов ее релаксационной поляризации.

### Пространственная конфигурация молекулы воды

Ключевое значение для любых структур с участием воды имеют угловая конфигурация молекулы  $H_2O$  и распределение электрических зарядов составляющих ее частиц. Современные научные теории [4, 5], обосновывающие причину особенных физико-химических свойств воды, связывают их с геометрическими аспектами строения ее молекулы и основываются на величине валентного угла  $HOH$ . На текущий момент данная молекулярная характеристика установлена с высокой степенью достоверности и составляет  $104,523^\circ$ . Кроме того, у отдельно взятой молекулы воды существует уникальное свойство, проявляющееся только в присутствии других молекул – а именно способность образовывать водородные мостики между атомами кислорода двух оказавшихся рядом молекул. Это взаимодействие, допускающее те или иные взаиморасположения молекул воды друг с другом, называется водородной связью и обозначается  $O-H\dots O$ .

Практические измерения показывают, что величина угла при частицах водорода в связях  $O-H\dots O$  обычно отклоняется от  $180^\circ$  не более чем на  $10^\circ$ . Специфичность данного обстоятельства заключается в возможности использования для описания трехмерной модели молекулы воды плоских углов, образуемых в точке пересечения высот правильного тетраэдра, равных  $109,471^\circ$ . Таким образом, пространственная трактовка конфигурации  $H_2O$  сводится к ее следующему представлению (рис. 1).

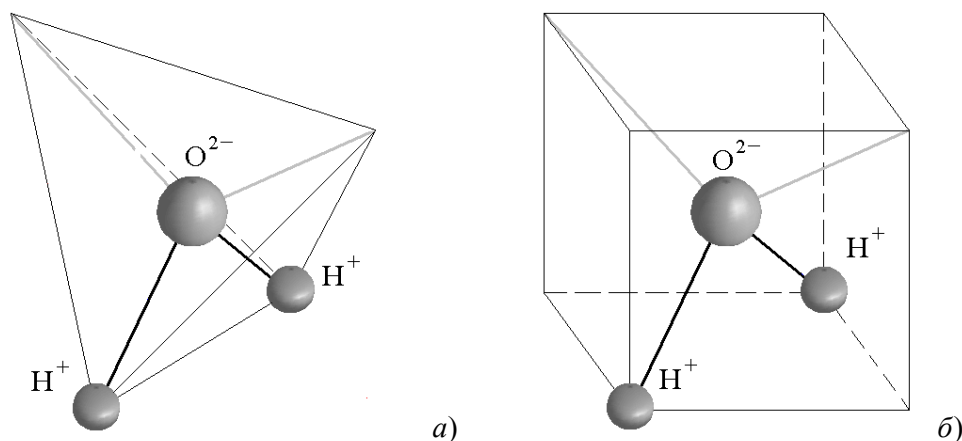


Рис. 1. Пространственные модели молекулы  $H_2O$ .

С одной стороны, атом кислорода располагается в центре тяжести правильного тетраэдра, в результате чего атомы водорода оказываются совпадающими с позициями двух из его четырех вершин. При этом положения химических связей О–Н совмещаются с соответствующими высотам тетраэдра, а оставшиеся незанятыми вершины рассматриваются в качестве вакантов, которые могут быть использованы кислородом при образовании водородных связей. С другой стороны, учитывая топологию пространственных тел, тетраэдр весьма органично вписывается в другой правильный многогранник – гексаэдр (куб). В последнем случае линии химических связей ОН совмещаются с половинами диагоналей куба, на пересечении которых оказывается кислород, а две противоположные вершины одной из его граней занимают водородом. Если говорить о позициях, доступных для образования водородных связей, то им отвечают местоположения подobaющих вершин вписанного в куб тетраэдра.

Таким образом, величина валентного угла молекулы  $H_2O$  дает возможность, с достаточно высокой степенью приближения рассматривать ее в виде тетраэдра или гексаэдра, позволяющего наиболее плотно упаковывать окружающее пространство. Подобное представление достаточно хорошо раскрывает микроскопические механизмы, обуславливающие высокую химическую активность воды, поскольку на его основании молекула  $H_2O$  выступает в роли универсальной структурной компоненты.

Отмеченное обстоятельство предопределяет неизбежность присутствия в любом сколь угодно малом объеме рассматриваемого вещества его самых разнообразных многомолекулярных конструкций, образованных за счет возникновения водородных связей. Следовательно, даже обыкновенная вода, находящаяся в своем натуральном (жидком) виде, должна рассматриваться в качестве равновесной смеси мономерных молекул с их более или менее устойчивыми клатратами (конгломератами и кластерами).

### **Визуальная модель тетраэдрического конгломерата**

Рассмотренная трехмерная трактовка строения молекулы воды делает достаточно наглядной ее возможность присоединить две другие молекулы  $H_2O$  за счет создания водородных связей с помощью двух ее протонов. При этом рассматриваемая (центральная) молекула сохраняет потенциал присоединения дополнительной пары  $H_2O$  за счет образования связей О–Н...О между атомом кислорода и протонами двух других молекул. Следовательно, каждая из молекул воды может быть одновременно как донором пары водородных связей, так и акцептором еще двух таких же связей. Опыт показывает, что акцепторные связи жестко связаны с ориентацией их донорных аналогов, образуя совместно четверку водородных связей, направленных к вершинам правильного тетраэдра.

Таким образом, наиболее естественный молекулярный конгломерат воды, представляющий собой ее малый клатрат с максимально завершенной, т.е. симметричной, формой, может быть представлен визуальной моделью, изображенной на рис. 2а.

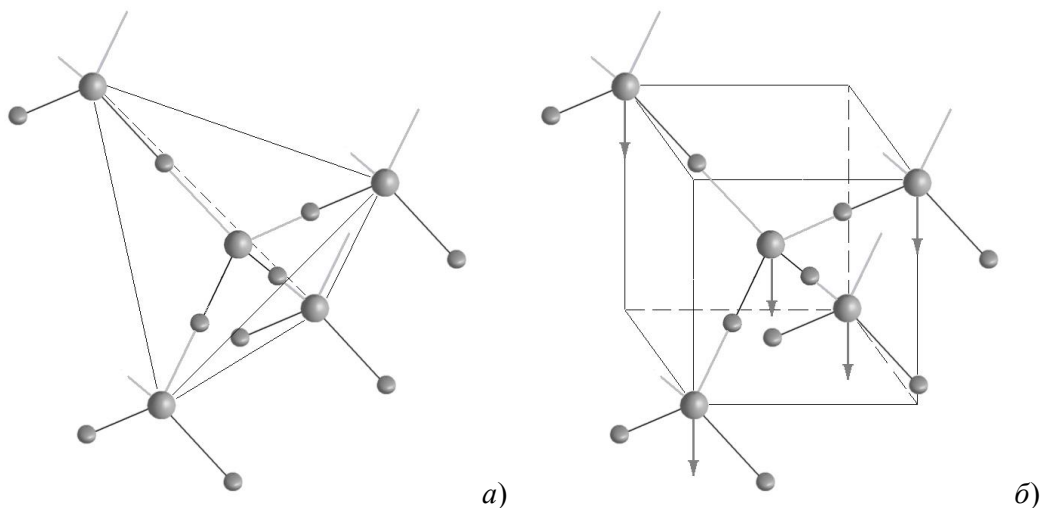


Рис. 2. Пространственные модели пяти молекулярного конгломерата.

Следует отметить, что поскольку время существования любых молекулярных связей, существующих в жидкой воде, как правило, не превышает  $10^{-11}$  с, т.е. реальные формы их конфигурации не могут быть реально зарегистрированы, то все их существующие модели, включая и рассматриваемые в настоящей статье, являются гипотетическими. Рассмотрим возможность определения параметров разбираемого конгломерата – его собственного дипольного момента и моментов инерции относительно осей центральной молекулы, вытекающих на основании исследуемой модели.

Во-первых, остановимся на описании величины собственного дипольного момента пятимолекулярного конгломерата воды. Для этого заменим вышеописанную визуальную модель ее эквивалентным аналогом, представляющим соединение рассматриваемых молекул, вписанных в кубические каркасы. Очевидно, что в подобном случае и сам конгломерат может быть представлен на базе куба. При этом центральная молекула расположится на пересечении его диагоналей, а пары присоединенных к ней молекул разместятся в противоположных вершинах двух противоположащих граней. Кроме того, предлагаемая замена делает более очевидной наиболее целесообразную ориентацию отдельных объединяемых молекул – расположение их кубических каркасов таким образом, чтобы обеспечивалась плотнейшая упаковка пространства, подразумевающая установку кубов с парной параллельностью их граней. Таким образом, собственные дипольные моменты всех пяти молекул будут сонаправленными (рис. 2б).

Следовательно, суммарный электрический момент конгломерата  $M_0$  может быть выражен как  $5m_0$ , где  $m_0$  – собственный дипольный момент молекулы  $H_2O$ , равный  $6,10 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. В свою очередь, проекции электрических моментов всей совокупности пяти молекулярных кластратов, имеющих место в элементарном объеме воды, на направление силовых линий внешнего электрического поля могут быть найдены в результате интегрирования величины угла их возможной исходной взаимной ориентации.

Во-вторых, представление разбираемого конгломерата в виде его тетраэдрической конструкции (см. рис.2а) позволяет свести задачу определения момен-

тов его инерции к типовому расчету данных величин для тетраэдрического сферического волчка. При этом в качестве первоначального приближения может быть использовано обстоятельство того, что центры масс молекул воды практически совпадают с геометрическими центрами атомов кислорода, размещенных в вершинах тетраэдра и точке пересечения его высот. В рамках подобной трактовки значение  $I_{\Sigma}$  будет равным для каждой из трех ортогональных осей, заданных относительно центральной молекулы, и может быть рассчитано по формуле:

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

где  $m$  – молекулярная масса воды;  $r$  – расстояние между центральной молекулой и вершиной тетраэдра. Кроме того, учитывая наличие электронных облаков ионов кислорода, ведущих себя как несжимаемые сферы, величина  $r$  не может быть меньше удвоенного значения длины связи  $OH$  [4].

Таким образом, выражение для расчета момента инерции пятимолекулярного конгломерата воды может быть сведено к виду:

$$I_{\Sigma} = \frac{8}{3}(2m_1 + m_2)4R_{OH}^2 = 2,9237 \cdot 10^{-45} \text{ кг} \cdot \text{м}^2, \quad (3)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – соответственно табличные массы атомов водорода и кислорода;  $R_{OH}$  – длина молекулярной связи  $OH$ , равная  $0,95718 \cdot 10^{-10}$  м. Отметим, что рассчитанная величина  $I_{\Sigma}$  оказывается на два порядка больше моментов инерции изолированной молекулы  $H_2O$ , что хорошо согласуется с разницей значений частот электрического поля, соответствующих пикам полос поглощения, реально наблюдаемым в областях установления процессов релаксационной и упругой дипольной поляризации воды.

### Виртуальные модели додекаэдрического кластера

Достаточно очевидно, что при рассмотрении геометрии многомолекулярных замкнутых клатратов воды, т.е. кластеров, необходимо учитывать бесспорную фрактальность практических любых материальных объектов, вызванную стремлением всякой реальной физической системы к своему стационарному или другому устойчивому состоянию. С другой стороны, следует принимать во внимание объективную целесообразность минимального искривления водородных связей, образованных между молекулами  $H_2O$ .

В работе [6] было показано, что наиболее естественной формой водного кластера является его конфигурация в виде додекаэдра, вершины которого заняты двадцатью молекулами. Главное преимущество данной трактовки заключается в том, что поскольку гранями названного многогранника служат правильные пятиугольники с углами при вершинах, равными  $108^\circ$ , то разбираемая конфигурация обеспечивает наименьшее напряжение образуемых водородных связей.

Следует отметить, что построение визуальной модели рассматриваемого клатрата вызывает существенную трудность для исследователя, обладающего даже сильно развитым пространственным воображением. Поэтому для устранения возникшего затруднения под руководством автора был разработан специализиро-

ванный графический процессор, с помощью которого, во-первых, были выявлены две возможные визуальные модели конфигурации додекаэдрического кластера воды, сформированные с точки зрения оптимизации его структуры и представленные на рис. 3; во-вторых, созданная компьютерная программа была дополнена модулем, позволяющим автоматизировать расчет векторной суммы исходных электрических моментов молекул, образующих исследуемый кластер. В результате было установлено, что для каждой из молекул, составляющих додекаэдрический кластер воды, всегда имеет место симметричная ей молекула с противоположно направленным собственным дипольным моментом (рис. 4а).

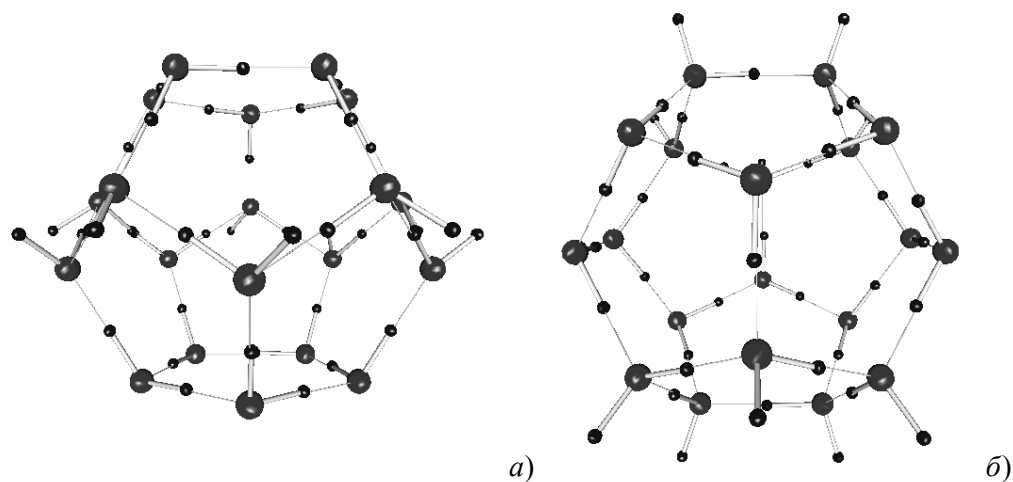


Рис. 3. Возможные конфигурации двадцати молекулярного кластера.

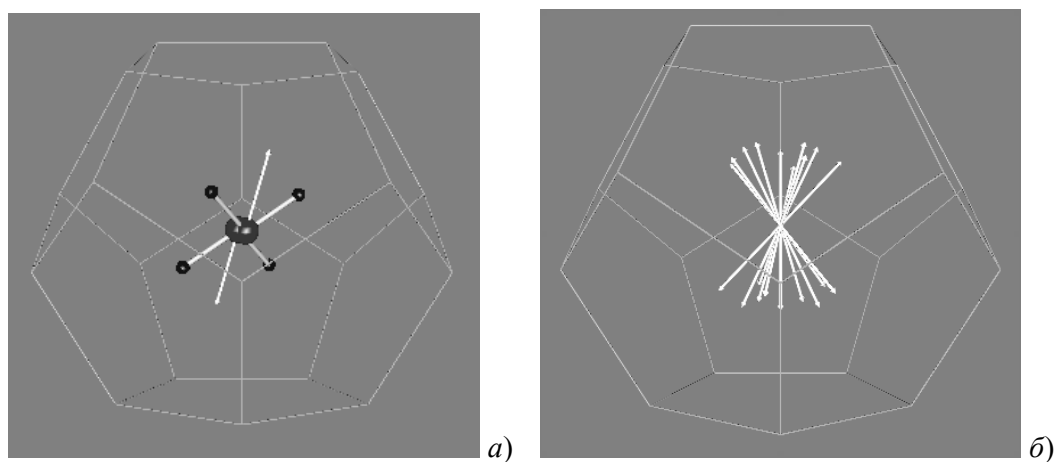


Рис. 4. Суммарный дипольный момент додекаэдрического кластера.

На основании уравнения (1) выражение комплексной поляризуемости  $a_r(jw)$  однородного  $n$ -молекулярного кластера имеет вид:

$$a_r(jw) = \frac{\sum_{i=1}^n m_{0i}^2}{I_\Sigma} \cdot \frac{1}{w_{0r}^2 - w + 2jb_r w}. \quad (4)$$

Следовательно, учитывая равенство нулю векторной суммы электрических моментов молекул  $H_2O$ , формирующих кластер рассматриваемой конфигурации, (рис. 4б), можно утверждать, что его переориентация в области установления процессов релаксационной поляризации никак не сказывается на величине напряженности результирующего поля, эффективно действующего внутри поляризованного образца.

### Заключение

Главным выводом, вытекающим из результатов проведенного исследования, представленных в данной части работы, является возможность утверждения того, что основной вклад в релаксационную поляризацию элементарного объема воды, заполненного ее отдельными молекулами, а также кластерами наиболее естественных форм, вносят только пятимолекулярные конгломераты  $H_2O$ . При этом реализованные визуальные модели молекулярных ассоциатов позволяют выявить их геометрические параметры, необходимые для практической реализации имитационного моделирования диэлектрических спектров исследуемой полярной жидкости, имеющих место в рассматриваемом диапазоне частот приложенного электрического поля.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Еремина В.В.* Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. I // Информатика и системы управления. – 2007. – № 1(13). – С.12-21.
2. *Еремина В.В.* Систематизация математических моделей упругих видов поляризации воды. II // Информатика и системы управления. – 2007. – № 2(14). – С.78-89.
3. *Юхневич Г.В.* Инфракрасная спектроскопия воды. – М.: Наука, 1973.
4. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
5. *Габуда С.П.* Связанная вода. Факты и гипотезы. – Новосибирск: Наука, 1982.
6. *Еремина В.В., Еремин И.Е., Квашин В.И.* Компьютерное моделирование поляризации додекаэдрического кластера воды // Вестник Амурского государственного университета. – 2007. – Сер. «Естественные и экономические науки». – Вып. 37. – С.45-48.

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