

МОДЕЛЮВАННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНИХ СИСТЕМ

В.Я. АНТОНЧЕНКО,¹ Л.А. БУЛАВІН,² В.В. ІЛЬІН,³ Л.М. МАКСИМЮК¹¹Інститут теоретичної фізики ім. М.М. Боголюбова НАН України
(Вул. Метрологічна, 14b, Київ 03143)²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 2, Київ 03022)³Department of Chemical Physics, The Weizmann Institute of Science
(Rehovot 76100, Israel)УДК 535.34
©2012

Присвячується 100-річчю від дня народження видатного вченого, фізика, академіка Національної академії наук України Олександра Сергійовича Давидова

Розглянуто властивості водних систем і причини їх специфічної поведінки. Наводяться результати моделювання термодинамічних і структурних характеристик. Обговорюється теорія переносу протонів між молекулами води, що взаємодіють через водневий зв'язок. Показано загальні закономірності молекулярної організації води в приповерхневій області.

3.1. Структурні сили, що зумовлені міжмолекулярним відштовхуванням

3.2. Структурні сили в обмеженому об'ємі водної системи

3.3. Стійкість орієнтаційної впорядкованості молекул води відносно зовнішніх впливів

3.3.1. Вплив однорідного електричного поля на орієнтаційну впорядкованість молекул води

3.3.2. Орієнтаційні характеристики тонких плівок води в неоднорідному електричному полі

ЗМІСТ

1. Вступ

2. Структурні властивості водних систем

2.1. Двоструктурна модель води

2.2. Моделювання властивостей рідин у рамках статистичної механіки

2.3. Одновимірні моделі рідини

2.4. Модель молекули води і міжмолекулярної взаємодії

2.5. Розрахунок енергій багаточастинкових систем з урахуванням далекодіючих внесків у потенціал взаємодії

2.5.1. Багаторівневий метод

2.5.2. Розрахунок сталої Маделунга

2.6. Результати розрахунків властивостей води в об'ємній фазі методом обчислювального експерименту

2.6.1. Особливості моделювання водних систем

2.6.2. Результати розрахунків властивостей води та водних систем

2.6.3. Розрахункова модель мікро-(нано)-гідратації аніонного радикала супероксиду

3. Властивості водних систем поблизу поверхні

4. Динамічні властивості водних систем

4.1. Опис динаміки рідин за допомогою узагальненого частотного розподілу

4.2. Автокореляційна функція швидкості протонів молекул води

4.3. Кінетичні властивості рідини в обмеженій області. Самодифузія молекул рідин у порах

4.4. Теорія гравітаційного ефекту та нейтронний метод його дослідження

4.5. Вивчення рівноважних властивостей розчину за допомогою пропускання повільних нейтронів

5. Моделі іонних каналів, внутрішня поверхня котрих вистелена молекулами води

5.1. Пуассонівська модель переносу іонів у каналах

5.2. Водна пора атомних розмірів

5.3. Динаміка проходження частинок у водних порах атомних розмірів

5.4. Вплив електричного поля на селективні характеристики водних пор

6. Протонна провідність водних систем

6.1. *Перенесення протонів по квазілінійним системам з водневими зв'язками*

6.2. *Ефекти температурної залежності протонної проникності у мікрокапілярах*

6.3. *Молекулярно-статистичні властивості "сталого" кластера молекул води*

7. Емпіричний погляд на водні системи

7.1. *Процеси сольватації*

7.2. *Фрактальні структури в метастабільній області*

8. Висновки

1. Вступ

Останнім часом зріс інтерес до досліджень властивостей води на мікроскопічному рівні. Так, для розуміння багатьох питань фізики поверхневих явищ необхідно знати властивості води на межі поділу фаз. Відсутність строгих уявлень про структуру води, про організацію води на молекулярному рівні приводить до того, що під час вивчення властивостей водних розчинів як в об'ємній фазі, так і в капілярних системах, вода часто розглядається як безструктурне середовище.

У воді існують багато різних структур. У кристалохімії термін "структура" однозначно визначається тривимірними координатами кожного атома чи іона з точністю до 0,01 нм. Типовий зразок структури води складається із комплексу мономерів і олігомерів (кластерів) різних розмірів – це сотні молекул H_2O .

Експериментальні дані засвідчують, що водні системи, в яких є розчинені речовини в низьких (пікомолярних) і наднизьких (фемтомолярних) концентраціях, мають низку особливих невияснених властивостей. Одним із важливих явищ, яке спостерігається в області низьких або наднизьких концентраціях розчинених речовин – є нелінійна залежність фізико-хімічних властивостей розчину від концентрацій. Ці явища мають важливе значення для науки і життєдіяльності людини (створення лікарських засобів без побічних дій). При цьому фізико-хімічна сутність вказаних явищ та природа самоорганізації наногетерогенних структур у водних розчинах мало вивчена.

Вода може нелінійним чином змінювати свої властивості та структуру без зміни її складу. Наявність високої ймовірності наногетерогенності структури води визнана на сьогодні в ролі суттєвої риси сучасної моделі води.

Як відомо, властивості води в граничних шарах можуть помітно відрізнитися від об'ємних. Тому, розглядаючи воду як безструктурну рідину, ми втрачаємо унікальну інформацію про властивості граничних шарів, які, як виявляється, багато в чому визначають природу процесів, що протікають в тонких порах.

До основних причин виняткової складності води як об'єкта досліджень можна віднести такі.

Абсолютно чистої води в природі не існує – вода завжди містить домішки газів, іони розчинених солей та інші речовини. За певних умов домішки істотно впливають на властивості води, а властивості водних систем залежать від зовнішніх умов – температури, тиску, зовнішнього електромагнітного поля. Вплив силових полів фізично проявляється в утворенні гідратних і адсорбційних шарів, що в разі капілярних систем приводить до цікавих фізичних наслідків. Тому, аналізуючи властивості реальної водної системи, потрібно враховувати її повний склад. Так, вплив зовнішніх полів приводить до зміни властивостей води, і ці зміни носять кооперативний характер. Зміни структури води зумовлюють зміну складу розчинених речовин. Після зняття зовнішнього впливу одні властивості водної системи можуть бути необоротно змінені (наприклад, випадання частини солей в осад), а інші відновлюються досить довго (наприклад, газовий склад).

У випадку простих рідин міжмолекулярні взаємодії ізотропні, тобто є тільки функціями відстані між молекулами. Складні рідини характеризуються анізотропною взаємодією. Домінуючу роль в утворенні водневих зв'язків відіграє електростатична частина міжмолекулярних взаємодій, яка значною мірою визначає орієнтацію двох взаємодіючих молекул води на рівноважній відстані. Важливою особливістю водневого зв'язку є висока рухливість центрального протона, розташованого між двома атомами кисню, потенціальні криві руху для якого поблизу енергетичного мінімуму мають пологу форму. Тому, незважаючи на наявність міцного зв'язку між молекулою і іоном, протон відносно легко зміщується в напрямку водневого зв'язку під дією зовнішніх сил.

Отже, одні властивості води можна описати виходячи з уявлень про воду як про просту рідину, інші можна зрозуміти тільки при врахуванні залежності від орієнтаційної взаємодії між молекулами, тобто розглядаючи воду як складну асоційовану рідину. Є властивості води, які необхідно описувати тільки з урахуванням процесів переносу протона, оскільки водневі зв'язки молекул води приводять до більшої рухливості протонів порівняно з іншими іонами.

Труднощі опису рідини в рамках мікроскопічного підходу пояснюються, насамперед, відсутністю легкодоступної для огляду базисної моделі. У разі газоподібного та кристалічного станів речовини можна розглядати ідеальні системи, які дозволяють відтворити основні властивості даної фази. Для газів з такою простою базисною моделлю є ідеальна система з вимкненою взаємодією. У твердому тілі таким основним наближенням є ідеальна кристалічна ґратка. Для рідини характерно, з одного боку, безладне розташування молекул, з іншого боку – сильна взаємодія між молекулами, зумовлена високою густиною. Однак останніми роками показано, що модель твердих сфер є вдалою базисною моделлю для дослідження об'ємних властивостей рідин.

Вода являє собою складну асоційовану рідину. Дослідження властивостей рідини на мікроскопічному рівні ґрунтується на знанні міжмолекулярної взаємодії в порах мембран внаслідок обрізання далекодіючих сил уздовж напрямків, обмежених стінками, домінуючий вплив на функції розподілу частинок по цих напрямках при густинах, характерних для рідини, надають короткодіючі сили відштовхування. Тому під час вивчення властивостей рідини в порах мембран, тобто у вузьких каналах, розміри яких збігаються з ефективними розмірами частинок, використовується в ролі базисної моделі система твердих сфер – вдала модель для простих рідин. Теорія рідин, що складаються з багатоатомних молекул з неізотропними силами взаємодії, істотно не відрізняється від теорії простих рідин, якщо мова йде тільки про положення центрів мас молекул, а не про їх орієнтації.

Одним з найбільш потужних методів дослідження властивостей води в порах мембран є обчислювальний експеримент – застосування чисельних методів безпосередньо до розрахунку статистичних середніх фізичних величин. Під обчислювальним експериментом у застосуванні до задач статистичного опису властивостей рідин, зазвичай, мають на увазі чисельні методи Монте-Карло та молекулярної динаміки. Ці методи дозволяють при вибраних потенціалах взаємодії між частинками розглядати характеристики статистичного ансамблю молекул рідини і тим самим імітувати процеси, що протікають в реальних системах. Алгоритм, на якому заснований метод Монте-Карло, дозволяє генерувати послідовність конфігурацій багаточастинкових систем. Останні моделюють деякі статистичні властивості молекулярного руху. Метод молекулярної динаміки, заснований на прямому розв'язанні класичних рівнянь руху для системи молекул, на відміну від методу Монте-Карло,

дає інформацію про еволюцію системи в часі. За такого підходу простежується рух обмеженого числа взаємодіючих молекул протягом певного відрізка часу. Обидва методи дозволяють використовувати різні міжмолекулярні потенціали і порівнювати обчислені рівноважні і нерівноважні властивості з експериментальними даними. Тому останніми роками обчислювальний експеримент широко застосовується як потужний метод передбачення макроскопічних властивостей з використанням мікроскопічних параметрів системи.

Обчислювальний експеримент має переваги особливого роду. Так, з його допомогою отримують інформацію про властивості системи в просторі і в часі на мікроскопічному рівні. Ця інформація може бути набагато детальнішою, ніж інформація, що отримується в реальних експериментах. Велику частину даних, які можна отримати в рамках обчислювального експерименту, в реальному експерименті отримати взагалі неможливо, оскільки може виникнути необхідність розраховувати властивості речовини при умовах, які не можна або важко створити в лабораторних умовах.

Вода на молекулярному рівні – це тривимірна сітка водневих зв'язків, в якій розміщені мікрокластери, стабілізовані за рахунок транспорту протонів. Отже, вода являє собою єдину нескінченну структуру (або “молекулу гелю”), поряд з якою є окремі менші структури кінцевого розміру.

У воді можуть утворюватися відносно великі кластери; всередині кожного такого кластера всі молекули води за способом побудови мають максимально насичені зв'язки. Локальні властивості таких мережливих кластерів відрізняються від глобальних властивостей навколишнього “гелю”.

Важливо відзначити, що для просування в такій області, як теорія рідкої води, потрібно, перш за все, з'ясувати фізичний механізм, відповідальний за її властивості. Наприклад, у зовнішніх електромагнітних полях може з'являтися можливість стабілізації структур за допомогою зміцнення водневих зв'язків протонами, які мігрують по поверхні кластера.

У пропонованому огляді в рамках мікроскопічного підходу обговорюються питання фізики поверхні, пов'язані з дослідженням властивостей води в порах мембран, поперечні розміри яких співвимірні з ефективними діаметрами молекул рідини.

Описано загальні характеристики властивостей водних систем. Показано роль ефекту зміни властивостей рідини в полі поверхневих сил під час вивчення характеристик води в межах мембранної структури.

За допомогою чисельних методів Монте-Карло та молекулярної динаміки вивчено зміну характеру колективних явищ у тонких плівках води. Показано, що взаємний вплив обмежуючих поверхонь у порах мембран веде до немонотонної зміни характеристик колективного руху частинок. Проаналізовано питання селективності і динаміки проходження іонів у водних порах атомних розмірів. З'ясовано роль структурної організації води в процесах поверхневої провідності. Розглянуто солітонний механізм протонного транспорту в порах мембран.

Вода – найпоширеніша речовина, що оточує нас в повсякденному житті. У рідкому стані вона, практично, є єдиним прикладом рідини. У місцях, де можливі негативні температури за шкалою Цельсія, вода переходить у твердий стан – лід. Пари води завжди присутні у повітрі і, хоча ми не спостерігаємо їх безпосередньо як воду в рідкому або твердому стані, їх присутність характеризується добре відомим поняттям вологості.

З нашого повсякденного досвіду властивості рідини асоціюються з властивостями води. Разом з тим, у літературі часто говориться про те, що воді притаманні аномальні властивості. Причина цього проста. Якщо властивості газів та кристалів у гармонійному наближенні отримали пояснення з розвитком методів статистичної механіки багаточастинкових систем, то розуміння властивостей рідини (див., наприклад, [1]) з'явилося значно пізніше і обмежувалося випадком сферично симетричних потенціалів міжчастинкової взаємодії (прості рідини). І, як наслідок, твердження про аномальні властивості води робиться порівняно з відносно нечисленним класом простих рідин (як типовий приклад, утворених з інертних газів).

Основні принципи молекулярного підходу до розуміння властивостей води було сформульовано в роботі [2]. Як було показано, розподіл заряду в молекулі води H_2O такий, що молекула може розглядатися як тетраедр з позитивно зарядженими двома вершинами (протони) і двома вершинами, в яких поміщені негативні заряди (неподілені пари). У результаті взаємодія між молекулами води носить гостронаправлений характер, що приводить до координаційного числа значно меншого за величину, ніж у багаточастинкових системах зі сферично симетричною взаємодією. Інша особливість рідкої води полягає в тому, що частина молекул води дисоціює згідно з реакцією



на іони оксонію H_3O^+ і гідроксилу OH^- . Концентрація цих іонів у воді, очищеної від домішок, мала, але

внаслідок особливості будови молекули води рухливість їх велика порівняно з іншими іонами.

Таким чином, не можна стверджувати, що вода складається тільки з її молекул, в ній завжди присутні іони оксонію і гідроксилу, тому ідеально чиста вода є багатоконпонентною системою. У реальної води склад ще складніше, оскільки вона є хорошим розчинником, причому її очищення – складна процедура. Тому ми надалі будемо використовувати термін водна система, частковим випадком якої є також одноконпонентна модельна система.

Водні системи, в силу своєї поширеності, широко використовуються в різних технологічних процесах. Водні системи є основним компонентом живих організмів (60–80% від загальної ваги). В капілярах вода має властивості рідкокристалічності, що визначає дальній порядок, при якому молекули води ведуть себе колективно. Товщина такої води біля гідрофільної поверхні може становити порядку сотень шарів молекул води. В живих системах та частина води, що представлена пограничною водою досить значна. Наприклад, в шести літрах крові людини близько трьох літрів приходить на плазму крові. Площа поверхні тільки еритроцитів $\sim 5000 \text{ м}^2$. А з урахуванням площі поверхні всіх інших компонентів крові, які також адсорбують воду, товщина прошарків води на поверхні еритроцитів становить порядку сотень нанометрів. Таким чином, розрахунок показує, що майже вся вода в крові є пограничною. Тому природним є інтерес до розуміння властивостей водних систем. Значний внесок у розвиток теоретичних уявлень вдалося досягти завдяки методам обчислювального експерименту (див., наприклад, [3]). Далі ми розглянемо сучасний розвиток основних ідей статистичного підходу до дослідження властивостей водних систем.

2. Структурні властивості водних систем

2.1. Двоструктурна модель води

Властивості водних систем порівняно з простими рідинами докладно проаналізовано в літературі (див., наприклад, [4, 5]), але найвідомішими з повсякденного досвіду є те, що тверда фаза має меншу густину порівняно з рідкою (див. рис. 1), лід утворюється на поверхні. Більше того, як впливає з цього рисунка, рідка фаза досягає максимальної густини при температурі $t \sim 4 \text{ }^\circ\text{C}$ і за подальшого зниження температури густина зменшується. Вода досить легко переохолоджується нижче температури фазового переходу в тверду фазу.

У рідкій воді, як і в будь-якій рідині, відсутній дальній порядок. Інформацію про ближній порядок можна отримати на основі аналізу дослідних даних по розсіянню рентгенівських променів. У роботі [2] для пояснення експериментальних результатів було припущено, що у воді містяться, принаймні, дві локальні структури. Одна з них відкрита, тетраедрична (типу кварцу). Друга, компактна, відповідає щільному пакуванню упаковці в простих рідинах. У рамках простого припущення, що воду можна розглядати як двокомпонентну систему [6, 7], її молярний об'єм V дорівнює

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2 = V_1 + x_2 \Delta V, \quad (2.1)$$

де $V_{1,2}$ – парціальні молярні об'єми компонент 1 і 2, $x_{1,2}$ – їх молярні частки і $\Delta V = V_2 - V_1$. Чисельну оцінку цих параметрів наведено у [7], а результати обчислення густини за (2.1) – на рис. 1.

2.2. Моделювання властивостей рідин у рамках статистичної механіки

Макроскопічне тіло складається з величезної кількості частинок (порядку числа Авогадро, тобто $\sim 10^{23}$), тим не менш, його термодинамічні властивості описуються невеликим числом термодинамічних функцій і змінних. Статистична механіка встановлює зв'язок між макроскопічними термодинамічними властивостями і параметрами міжчастинкової взаємодії (див. [1]). Наприклад, в канонічному ансамблі вільна енергія F визначається як

$$F = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! \Lambda^{3N}} Q_N \right), \quad (2.2)$$

де k_B – стала Больцмана, T – температура, N – число частинок, Λ – довжина хвилі де Бройля і

$$Q_N = \int_V \dots \int_V e^{-\frac{U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.3)$$

– конфігураційний інтеграл. Тут $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ – енергія системи. В цілому, енергія може бути записана у вигляді

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_i \phi_i(\mathbf{r}_i) + \sum_{i,j} \phi_{i,j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,j,k} \phi_{i,j,k}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (2.4)$$

де $\phi_i(\mathbf{r}_i)$ – одночастинковий потенціал, $\phi_{i,j}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$ – парний потенціал взаємодії, $\phi_{i,j,k}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k)$ – потрій-

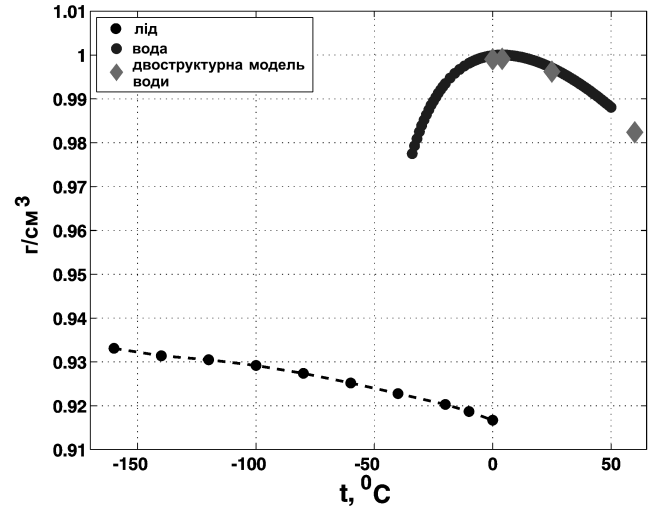


Рис. 1. Температурна залежність густини водних систем

ний потенціал і так далі. Вільна енергія, за оцінками всіх термодинамічних властивостей системи, може бути обчислена з термодинамічного співвідношення [1] в термодинамічній границі $N \rightarrow \infty$, $V \rightarrow \infty$ при зберіганні $N/V = \text{const}$. Як кінцевий результат для будь-якої термодинамічної властивості даються такі усереднення:

$$\langle A \rangle = \frac{\int_V \dots \int_V A(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) e^{-\frac{U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{\int_V \dots \int_V e^{-\frac{U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{k_B T}} d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}. \quad (2.5)$$

Рівняння (2.2), (2.3) і (2.5) відображають два рівні розширення масштабів [8].

Потужний спосіб обчислення інтегралів у рівнянні (2.5) було запропоновано у [15], він відомий як метод Монте-Карло. Цей метод широко використовується в дослідженнях багатьох систем [25, 26].

На жаль, пряме аналітичне обчислення інтеграла в рівнянні (2.3) можливе тільки в тому випадку, якщо енергія системи може бути записана в сепарабельному вигляді. Найпростішим прикладом внеску в енергію є тільки перший доданок у формулі (2.4). У цьому випадку маємо

$$Q_N = \prod_{i=1}^N \int_V e^{-\frac{\phi_i(\mathbf{r})}{k_B T}} d\mathbf{r}, \quad (2.6)$$

і завдання зводиться до обчислення одновимірних інтегралів. Для ідеального газу у відсутності зовні-

шнього поля $\phi_1(\mathbf{r}) = 0$ конфігураційний інтеграл задається як $Q_N = V^N$. Більш складною, але вирішальною є гармонічна модель кристала [9]. В наближенні, що частинки взаємодіють через парний гармонійний потенціал і виконують коливання поблизу положення рівноваги, можна ввести нормальні координати. При цьому система зводиться до нез'язаних осциляторів, і конфігураційний інтеграл має вигляд рівняння (2.6). І ідеальний газ, і гармонічні моделі кристала можна розглядати як нульові моделі порядку. Реальні властивості газу описуються поправками до ідеального газу з використанням вірального розкладання [1]. У випадку кристалів деякі поправки [10] треба прийняти до уваги.

У рідкому стані визначення нульового порядку моделі не настільки очевидно. Газу рідини мають плинність, і не можна очікувати, що віральні розкладання поправки будуть адекватними в разі рідкого стану. Спроби поширити кристалічні моделі на рідкий стан також є невдалими, оскільки кристали змінюють симетрію в процесі плавлення. Структурні властивості можуть бути з'ясовані з експериментів по розсіюванню (X-променів, електронів і нейтронів, див., наприклад, [11]). Кутова залежність інтенсивності розсіювання пов'язана з структурним фактором, який залежить від парної функції розподілу. Експерименти з розсіюванням на рідині показують наявність ближнього порядку в рідкому стані на відміну від періодичних кристалів, які мають дальній порядок.

Неможливо визначити парну функцію розподілу із заданою точністю. Тим не менш, ця функція може бути знайдена як рішення інтегральних рівнянь, отриманих дуже часто при деяких простих припущеннях [12]. І було показано, що в ролі нульового порядку моделі рідкого стану можна розглядати систему твердих кульок.

Геометричний підхід до визначення структури рідин було запропоновано в [13]. На відміну від кристалів з далеким порядком, в якому всі атоми мають однакове число сусідів, рідини розглядаються як випадкові щільноупаковані системи твердих кульок. Такий підхід називається статистичною геометрією і не має аналітичних методів. Для розрахунку розподілу можливих сусідів, ця величина може бути отримана тільки шляхом моделювання з реальними кулями або з використанням комп'ютерного моделювання.

Подальший розвиток статистичної теорії рідини було запропоновано в [14], де показано, що термодинамічні властивості можуть бути розраховані звичайними методами статистичної механіки. Цей підхід можна розглядати як три рівні масштабування. Мо-

делювання на першому рівні дозволяє оцінити функцію розподілу наступних сусідів. Важливо, щоб ця функція використовувалась для розрахунку термодинамічних властивостей на грубому макроскопічному рівні.

Потужний спосіб обчислення інтегралів в рівнянні (2.5) було запропоновано у [15] і відомий як метод Монте-Карло.

Метод Монте-Карло (МК) використовується для чисельної оцінки багатовимірних інтегралів типу (2.5):

$$\bar{A} = \int_{\Omega} A(\underline{X})\omega(\underline{X})d\underline{X} = \sum_i W_i A(\underline{X}_i), \quad (2.7)$$

де W_i – ваги та \underline{X}_i – вузли квадратурної формули. Ці величини визначено так, що вони містять інформацію про функції розподілу $\omega(\underline{X})$. Тому функція розподілу не входить у останню формулу. Для того щоб знайти вузли квадратурної суми, в конфігураційному просторі генерується ряд випадкових блукань. Перехід зі стану \underline{X}_i у стан \underline{X}_j визначається ймовірністю переходу $w(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j)$. Для того щоб отримати ряд точок $w(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j)$, розподілених відповідно з ймовірністю $\omega(\underline{X})$, досить задовольнити рівняння детальної рівноваги:

$$\omega(\underline{X}_i)w(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j) = \omega(\underline{X}_j)w(\underline{X}_j \rightarrow \underline{X}_i). \quad (2.8)$$

Найпростіший спосіб визначити ймовірність переходу відповідно до (2.8) є такий:

$$w(\underline{X}_i \rightarrow \underline{X}_j) = \min \left[1, \frac{\omega(\underline{X}_j)}{\omega(\underline{X}_i)} \right]. \quad (2.9)$$

Весь процес полягає в ітерації наступних кроків [15]:

1. Для k -ї частинки ($\mathbf{r}_{k,i} \in \underline{X}_i$) беремо пробний крок $\mathbf{r}_t = \mathbf{r}_{k,i} + \delta_t$, де декартові координати вектора переміщення $\delta_{t,\alpha}$ – випадкові числа, які належать до сегмента $[-\delta, \delta]$.
2. Обчислюємо ймовірність переходу $w = \frac{\omega_t}{\omega}$.
3. Якщо $w \geq 1$, то перехід приймається і визначається $\mathbf{r}_{k+1,i} = \mathbf{r}_t$.
4. Якщо $w < 1$, то генеруємо випадкове число $0 < r < 1$.
5. Якщо $r \leq w$, то перехід приймається і визначається $\mathbf{r}_{k+1,i} = \mathbf{r}_t$.
6. У випадку $r > w$, перехід не приймається і визначається, що $\mathbf{r}_{k+1,i} = \mathbf{r}_{k,i}$.

Значення переміщення частинки, як правило, вибирається відповідно до емпіричного правила, щоб ймовірність прийняття була близько 50%.

Ваги у квадратурній суми (2.7)) мають однакове значення, що визначається як $W_i = \frac{1}{M}$.

Через кілька років після появи роботи [15], в якій був запропонований метод Монте-Карло для дослідження властивостей багаточастинкових систем, у роботах [16, 17] було запропоновано генерувати конфігурації частинок (вузлові точки), за якими проводиться статистичне усереднення, за допомогою рішення класичних рівнянь руху Ньютона. У подальшому метод було розвинуто в роботі [18]. Цей підхід отримав назву: метод молекулярної динаміки. Динаміка центрів мас взаємодіючих N частинок описується системою диференціальних рівнянь

$$m_i \frac{\partial^2 \mathbf{r}_i}{\partial t^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (2.10)$$

де m_i і \mathbf{r}_i – маса і радіус-вектор i -ї частинки ($i = 1, \dots, N$). Сила, яка діє на частинку $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$, визначається як

$$\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\frac{\partial U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.11)$$

де в загальному випадку енергія багаточастинкової системи $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ визначається рівнянням (2.4). У разі асиметричних частинок (до яких відноситься молекула води), для визначення кутових змінних і швидкостей необхідно додатково вирішувати систему звичайних диференціальних рівнянь першого порядку виду

$$\begin{aligned} I_1 \frac{\partial \omega_1}{\partial t} + (I_3 - I_2) \omega_2 \omega_3 &= K_1, \\ I_2 \frac{\partial \omega_2}{\partial t} + (I_1 - I_3) \omega_1 \omega_3 &= K_2, \\ I_3 \frac{\partial \omega_3}{\partial t} + (I_2 - I_1) \omega_1 \omega_2 &= K_3, \end{aligned} \quad (2.12)$$

де ω_i і K_i – проекції кутової швидкості і сумарного моменту сил на головні осі інерції молекули, I_i – відповідні компоненти моменту інерції. Для чисельного інтегрування рівнянь (2.10) і (2.12) використовуються різницеві схеми, як правило, другого порядку (подробіці можна знайти в [19]).

В основі методу молекулярної динаміки лежать детерміністичні диференціальні рівняння, тому можна, здавалося б, очікувати, що ця чисельна процедура визначає детерміністичний процес. Але, як показує аналіз (див., наприклад, [20]), велике число частинок у системі приводить до специфічних властивостей розв'язання рівнянь. Наприклад, повна енергія

системи флюктує і зберігається лише в середньому. Траєкторії частинок, отримані в результаті розв'язання рівнянь руху, характеризуються експоненціальною нестійкістю. Це означає, що для однакових початкових умов траєкторії частинок, розраховані в рамках різницевої схеми з різним часовим кроком, не збігаються. Тобто, взагалі-то, не вдається отримати єдине рішення (з заданою точністю). Крім того, рішення в рамках методу молекулярної динаміки незворотні. Тобто, після досить короткого часу генерування конфігурацій обернення напрямку часу не дозволяє повернутися до початкових умов.

Однак, безпосереднє застосування цього методу обмежується малою часткою об'єму системи, що розглядається, оскільки у будь-якому чисельному розрахунку беремо лише невелике число частинок. Для того щоб звести до мінімуму вплив поверхні на об'ємні величини, які повинні бути розраховані, накладаємо штучні періодичні граничні умови [15] як у випадку нескінченного кристала [9]. Це означає, що в масштабі, який можна зіставити з розміром комірки періодичності, флюктуації числа частинок обрізаються.

Монте-Карло симуляції дуже локальні, бо зміщується одночасно одна частинка. Це приводить до дуже повільної зміни великомасштабних характеристик, таких як середні величини і різні види кластерів (області з диполями, які орієнтовані в деякому напрямку, закристиалізовані сегменти, та ін.). Чим більше масштаб, тим повільніше зміни і довше процес Монте-Карло, який необхідний для створення нових незалежних характеристик. Оскільки багато незалежних характеристик є необхідними для розрахунку точних середніх і оскільки треба розглядати дуже великомасштабні характеристики, особливо в безпосередній близькості від фазових переходів, обчислення часто стають надзвичайно дорогими, іноді навіть зі втратою ергодичності.

Для того щоб уникнути повільності звичайного моделювання Монте-Карло, використовуються кроки більш колективного характеру, вирішуючи проблеми із багатьма змінними за допомогою багаторівневих алгоритмів [21, 22]. Багаторівневі алгоритми допомагають побудувати послідовність описів системи на все більш грубих рівнях та передавати інформацію між рівнями для того, щоб отримати самоузгоджений результат. Ефективність багаторівневих методів у вирішенні проблем статистичної фізики було показано на прикладах досить простих систем [23]. З цих результатів випливає, що ефект уповільнення може бути усунено. Крім того, у зв'язку з можливістю мо-

делювати великі об'єми на грубих рівнях, *об'ємний коефіцієнт* (відношення обчислювальних витрат до об'єму, що моделюється) також стає малим. Це означає, що масштаб моделювання системи не обмежений розміром базисної комірки. Відсутність як уповільнення, так і об'ємного коефіцієнта дозволяє досліджувати в рамках багаторівневого методу великомасштабні явища, такі як фазовий перехід. Ця можливість була показана на прикладі гауссівської моделі [23] та моделі Ізінга [24].

Рух частинок безперервний, і в будь-якій конфігурації частинки займають довільні місця. Цей стандартний опис відповідає найбільш тонкому рівню багаторівневого алгоритму. Монте-Карло процес дає конфігурації на цьому рівні відповідно до розподілу Гіббса для канонічного ансамблю. Усі грубі рівні відрізняються від найбільш тонкого за своєю природою, і кожен грубий рівень визначається на однорідній ґратці. Більший розмір комірки сітки відповідає більш грубому рівню. Метою переходу до більш грубого рівня є створення конфігурацій, представлених колективними змінними, що описують колективні рухи частинок на різних масштабах. Треба вибрати відповідні змінні для кожного грубого рівня та отримати ймовірності переходу через ці змінні.

Змінна (скалярна або векторна) у кожній точці ґратки на кожному грубом рівні визначається як *локальне просторове середнє* (середнє або сума по деякому околу точки ґратки) подібних змінних на наступному більш тонкому рівні. Прикладами таких змінних є густина (або маса), електростатичний заряд, дипольний момент та ін. Значення кожної такої змінної в комірці ґратки визначено для кожної конфігурації частинок і кожного рівня ґратки.

Загальним критерієм якості множини змінних на грубом рівні є швидкість врівноваження будь-якого сумісного Монте-Карло процесу (СМКП). Ми маємо на увазі процес Монте-Карло на тонкому рівні, який обмежений підмножиною конфігурацій на тонкому рівні, чиї локальні просторові середні збігаються з середніми для *зафіксованої* конфігурації грубого рівня. *Швидке* врівноваження СМКП припускає, що з точністю до локальної обробки всі рівноважні конфігурації повністю визначаються їх представленнями (їх локальними просторовими середніми) на грубом рівні, що є головною необхідною властивістю укрупнення.

Ймовірності переходу на кожному грубом рівні можна подати у вигляді *таблиці умовних ймовірностей*, які в принципі визначають чисельно розподіл ймовірностей для будь-якої змінної грубого рівня Q_i , якщо значення всіх інших відо-

мі, тобто розподіл ймовірностей $P(Q_i|S_i)$, де $S_i = \{Q_1, Q_2, \dots, Q_{i-1}, Q_{i+1}, Q_{i+2}, \dots\}$. Звичайно, не всі інші змінні необхідно враховувати на практиці: тільки безпосередній окіл Q_i треба брати до уваги, що пов'язано з властивістю *близької локальності* умовної ймовірності. Згідно з цією властивістю, для будь-якої підмножини $S'_i \subset S_i$, різниця $|P(Q_i|S_i) - P(Q_i|S'_i)|$ зменшується експоненціально з відстанню множини $S_i - S'_i$ від Q_i . Ця властивість впливає безпосередньо з швидкого врівноваження СМКП (див. обговорення близької локальності в [24]). Крім того, умовну ймовірність $P(Q_i|Q_{i_1}, Q_{i_2}, \dots)$, де i_1, i_2, \dots є сусідами i , не треба вираховувати для всіх можливих значень $Q_i, Q_{i_1}, Q_{i_2}, \dots$. Тільки деякі значення треба знайти, інші можна інтерполювати з таблиці. Точність таблиці (через кількість сусідів, що враховуються, та розділення для кожного з них) в принципі буде збільшуватись лише для значень, що виникають часто (див. розгалуження системи, описаної в [24]).

Помилки в такому описі можуть бути повністю контрольовані вибором розміру околу, розділеннями значень у таблиці, порядком інтерполяції, і кількістю статистичних даних, зібраних у таблиці.

Таблиці умовних ймовірностей для будь-якого грубого рівня розраховуються за допомогою збору відповідних статистичних даних (як описано в розділі 3 нижче) під час Монте-Карло моделювання *на наступному більш тонкому рівні*. Через властивість близької локальності, *глобальне* врівноваження не є необхідним, достатньо локального, щоб забезпечити правильні значення умовних ймовірностей для будь-якого околу, для якого достатньо випадків, що з'явилися під час моделювання. Таким чином, моделювання на тонкому рівні можна зробити в відносно малій комірці періодичності.

Ідея полягає в моделюванні все більших об'ємів на все більш грубом рівні.

Однак, оскільки моделювання на тонкому рівні з канонічним ансамблем використовує тільки *невеликі* комірки періодичності, багато видів околів, що були б типовими в деяких частинах *великого* об'єму (наприклад, типовими в частинах з густинами, що відрізняються від густини в комірці періодичності), не з'являться або будуть занадто рідкісними, щоб мати достатньо точну статистику. Таким чином, моделювання на деякому грубом рівні може опинитися у ситуації, в якій у таблиці умовних ймовірностей з'являться значення з малою точністю. У такій ситуації повинно бути зроблено тимчасове *локальне* повернення до тонких рівнів, щоб накопичити більше статисти-

стичних даних, що мають відношення до нових локальних умов.

Щоб повернутися з грубого рівня на наступний більш тонкий рівень, необхідно спочатку зробити *інтерполяцію*, тобто треба знайти конфігурації тонкого рівня, що відповідають даній конфігурації грубого рівня, з правильними відносними ймовірностями. Інтерполяція здійснюється моделюванням СМКП на дрібному рівні, кількох кроків достатньо завдяки швидкому врівноваженню СМКП. З цього швидкого урівноваження випливає, що інтерполяція може бути зроблена лише по обмеженій *підобласті*, яка виступає як *вікно*: у вікні досягається хороша *внутрішня* рівновага. Додаткові кроки можуть бути зроблені регулярним (не сумісним) моделюванням Монте-Карло, щоб накопичити у вікні бажану додаткову статистику умовних ймовірностей, зберігаючи межі вікна замороженими (тобто, сумісними). Вікно можна зробити більш грубим (шляхом локального просторового усереднення). Також можна повернутися на грубий рівень, де моделювання тепер може дати поліпшену таблицю умовних ймовірностей.

Ітерацією вперед і назад між все більш грубими рівнями і обробкою вікна на більш тонких рівнях, коли статистика умовних ймовірностей є недостатньою, можна швидко вирахувати таблицю умовних ймовірностей на всіх рівнях системи з відносно невеликими областями для обчислень на кожному рівні. Потрібно, щоб розмір цих областей був тільки в кілька разів більше, ніж розмір околів, що використовуються (з похибкою обривання, що зменшується експоненціально з розміром області). Чим більше області, тим краще, оскільки вони забезпечують відбір більш широкої множини околів (зменшуючи необхідність накопичувати більше статистики), і загальний обсяг роботи на кожному рівні залежить в будь-якому випадку тільки від бажаного обсягу статистики, а не від розміру розрахункової області.

Моделювання на всіх рівнях з такими комітками та вікнами може ефективно ліквідувати об'ємний фактор та явище уповільнення звичайного (на одному рівні) моделювання Монте-Карло. За умови, звичайно, що *співвідношення огрубіння* (співвідношення між розмірами грубої комітки і наступної більш тонкої комітки), а також середнє число вихідних частинок в комітці найбільш тонкої ґратки, є достатньо малими. Типове співвідношення розмірів дорівнює 2, і типова кількість частинок у найбільш тонких комітках становить від 4 до 10. Більші відношення огрубіння вимагають набагато більше часу для моделюван-

ня, щоб накопичити точну статистику умовних ймовірностей.

Густина числа частинок на найбільш грубому рівні дорівнює початковому значенню. Кожне вікно тонкого рівня охоплює тільки частину області грубого рівня, тому густина числа частинок може відрізнитися від початкової. В результаті багаторівневого процесу, конфігурації на грубому рівні відповідають канонічному ансамблю. На більш дрібному рівні вони відповідають великому канонічному ансамблю, як випливає з його визначення [1].

При досить грубих рівнях весь цей алгоритм ефективно виробляє *макроскопічні "рівняння"* для моделюваної системи у вигляді числових таблиць умовних ймовірностей. Це може привести до макроскопічного чисельного опису рідини навіть для тих (найбільш частих) випадків, коли традиційний метод отримання диференціальних рівнянь в замкнутій формі не можна застосовувати.

Приклади застосування багаторівневого методу можна знайти в роботах [25, 26].

2.3. Одновимірна модель рідини

Для того щоб отримати температурну залежність густини необхідно знати рівняння стану. В рамках статистичної механіки це рівняння можна отримати для одновимірної моделі рідини з короткодіючою взаємодією між найближчими сусідами [27]. Розглянемо N частинок, що рухаються вздовж прямої, їх положення в даному випадку впорядковані:

$$0 \leq r_1 \leq r_2 \leq \dots \leq r_N \leq L. \quad (2.13)$$

Якщо покласти, що крайні частинки розташовані в точках $r = 0$ і $r = L$, енергія системи визначається за виразом

$$U = \phi(r_1) + \sum_{i=2}^{N-1} \phi(r_{i+1} - r_i) + \phi(L - r_N), \quad (2.14)$$

де $\phi(r)$ – потенціал взаємодії між сусідніми частинками. Беручи до уваги симетрію системи щодо перестановок і умову упорядкованості (2.13), конфігураційний інтеграл запишеться у вигляді

$$Q_N = \frac{N!}{L^N} \int_0^L E(L - r_N) dr_N \times \int_0^{r_N} E(r_N - r_{N-1}) dr_{N-1} \dots \int_0^{r_2} E(r_2 - r_1) E(r_1) dr_1, \quad (2.15)$$

де прийнято позначення $E(x) = e^{-\frac{\phi(x)}{k_B T}}$. З рівняння (2.15) випливає, що конфігураційний інтеграл можна записати у вигляді

$$Q_N = \frac{N!}{L^N} \chi_{N+1}(L), \quad (2.16)$$

де послідовність функцій $\chi_m(x)$ визначається рекурентним співвідношенням

$$\chi_m(x) = \int_0^x \chi(x-y)\chi_{m-1}(y)dy, \quad m \geq 2, \\ \chi(y) = \chi_1(y) = E(y). \quad (2.17)$$

Інтеграл в (2.17) являє собою згортку, тому рівняння стану може бути легко отримано в ізотермічно-ізобаричному ансамблі. Статистичний інтеграл у цьому ансамблі пов'язаний перетворенням Лапласа зі статистичним інтегралом у канонічному ансамблі $Z_N(L, T)$:

$$Z_N(P, T) = \int_0^\infty e^{-\frac{P}{k_B T} L} Z_N(L, T) dL. \quad (2.18)$$

Статистичний інтеграл у канонічному ансамблі визначається як

$$Z_N(L, T) = Z_N^{id}(L, T) Q_N. \quad (2.19)$$

Внесок ідеальної частини в (2.19) визначається за виразом

$$Z_N^{id}(L, T) = \frac{1}{N!} \left(\frac{L}{\Lambda} \right)^N, \quad (2.20)$$

де Λ – довжина хвилі де-Бройля:

$$\Lambda = \frac{h}{\sqrt{2\pi m k_B T}}. \quad (2.21)$$

Тут h – стала Планка і m – маса частинки. Підстановка (2.20) і (2.16) в рівняння (2.19) дає

$$Z_N(L, T) = \frac{1}{\Lambda^N} \chi_{N+1}(L). \quad (2.22)$$

З використанням теореми про згортку можна отримати з рівнянь (2.18), (2.22) і (2.17) вираз для статистичного інтеграла в ізотермічно-ізобаричному ансамблі:

$$Z_N(P, T) = \left(\frac{1}{\Lambda} \Upsilon \left[s = \frac{P}{k_B T} \right] \right)^N, \quad (2.23)$$

де

$$\Upsilon(s = \frac{P}{k_B T}) = \int_0^\infty e^{-\frac{P}{k_B T} r} e^{-\frac{\phi(r)}{k_B T}} dr. \quad (2.24)$$

Статистичний інтеграл (2.23) пов'язаний з вільною енергією Гіббса співвідношенням

$$\frac{\Phi}{N k_B T} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \ln Z_N(P, T) \\ = \ln \Lambda - \ln \left(\Upsilon(s = \frac{P}{k_B T}) \right). \quad (2.25)$$

Рівняння стану в ізотермічному-ізобаричному ансамблі визначається виразом [1]

$$\frac{1}{\rho} = \frac{\partial \frac{\Phi}{N k_B T}}{\partial \frac{P}{k_B T}} \Big|_T. \quad (2.26)$$

Підстановка (2.25) в рівняння (2.26) приводить до рівняння стану у вигляді

$$\frac{1}{\rho} = - \frac{\Upsilon'}{\Upsilon}, \quad (2.27)$$

де

$$\Upsilon' = \frac{\partial \Upsilon}{\partial \frac{P}{k_B T}} \Big|_T = - \int_0^\infty e^{-\frac{P}{k_B T} r} e^{-\frac{\phi(r)}{k_B T}} r dr. \quad (2.28)$$

Для того щоб отримати рівняння стану (2.27) для заданого потенціалу міжчастинкової взаємодії, необхідно знайти чисельно або аналітично інтеграл в (2.24) і (2.28). Диференціювання рівняння стану (2.27) по густині приводить до загального вигляду ізотермічної стисливості:

$$\rho k_B T \kappa = \rho^2 \frac{\Upsilon''}{\Upsilon} - 1, \quad (2.29)$$

де

$$\Upsilon'' = \int_0^\infty e^{-\frac{P}{k_B T} r} e^{-\frac{\phi(r)}{k_B T}} r^2 dr. \quad (2.30)$$

Основними характеристиками міжчастинкової взаємодії є тяжіння при великих відстанях між частинками і відштовхування при їх зближенні (що враховує, також, кінцевий об'єм частинок). Найпростішою моделлю, відповідної цим критеріям, є потенціал прямокутної ями:

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r \leq \sigma, \\ -\epsilon & \sigma < r \leq \lambda \sigma, \\ 0 & \lambda \sigma < r < \infty, \end{cases} \quad (2.31)$$

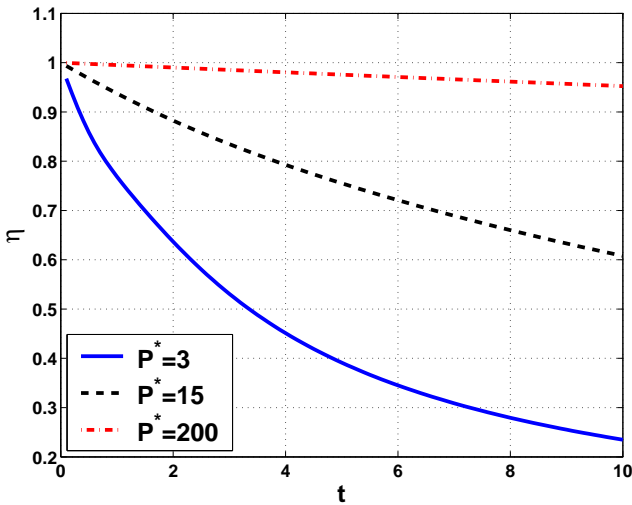


Рис. 2. Температурна залежність густини для системи з потенціалом прямокутної потенціальної ями (2.31) при різних величинах тиску ($\lambda = 2$)

де r – відстань між центрами мас частинок, σ – діаметр жорсткого кора і ϵ – глибина потенціальної ями. Ширина потенціальної ями $(\lambda - 1)\sigma$ (λ зведений радіус дії потенціалу). Умова $\lambda \leq 2$ визначає взаємодію тільки з найближчими сусідами, тоді точне рівняння стану для даної моделі випливає з рівнянь (2.31), (2.24), (2.28) і (2.27):

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{1}{\pi} - \frac{\lambda - 1}{\frac{e^{(\lambda-1)\pi}}{w} - 1}, \quad (2.32)$$

де $\pi = \frac{P}{k_B T} \sigma$, $\eta = \rho \sigma$, $t = k_B T / \epsilon$ і $w = 1 - \exp(-1/t)$. У межах $t \rightarrow \infty$, що відповідає великим температурам або малій глибині потенціальної ями, або $\lambda \rightarrow 1$, що відповідає малій ширині потенціальної ями, рівняння (2.32) приводиться до рівняння Тонкса для одновимірної системи частинок з жорстким кором [28].

Вираз для ізотермічної стисливості в рамках моделі прямокутної ями випливає з (2.29), (2.30) і (2.31):

$$\rho k_B T \kappa = \eta \frac{2 - (\lambda + 1)\eta}{\pi} + (1 - \eta)(\lambda \eta - 1). \quad (2.33)$$

Незважаючи на простоту розглянутої моделі, вона дозволяє якісно відтворити основні закономірності властивостей рідин (див., наприклад, [29]). На рис. 2 показана залежність густини від температури при різних величинах тиску в безрозмірних одиницях $P^* \sigma / \epsilon$. Отримані залежності типові для простих рідин.

Можливість отримання немонотонної температурної залежності густини в рамках одновимірної моделі

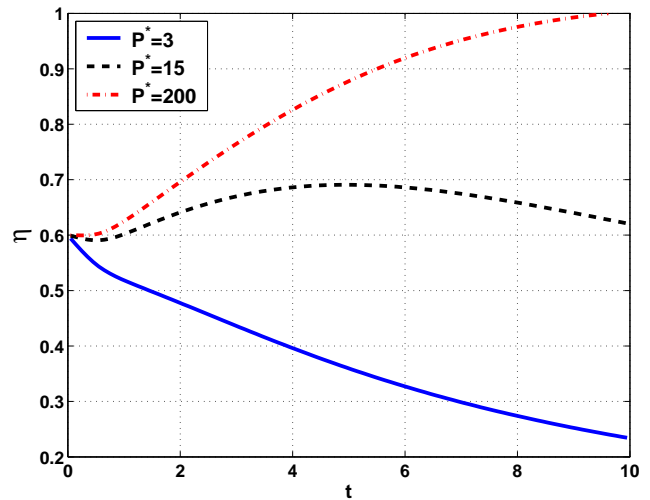


Рис. 3. Температурна залежність густини для системи з потенціалом вигляду подвійної прямокутної ями при різних значеннях тиску ($\alpha = 10$)

рідини розглядалася в роботі [30]. Короткодіючий потенціал міжчастинкової взаємодії задавався у вигляді

$$\phi(r) = \begin{cases} \infty & 0 < r \leq \sigma, \\ -\epsilon & \sigma < r \leq \frac{4}{3}\sigma, \\ 0 & \frac{4}{3}\sigma < r \leq \frac{5}{3}\sigma, \\ -\alpha\epsilon & \frac{5}{3}\sigma < r \leq 2\sigma, \\ 0 & 2\sigma < r. \end{cases} \quad (2.34)$$

Ця функція відображає можливість для системи перебувати в двох станах “компактному” і “пухкому”, що відповідає феноменологічному підходу, розглянутому в розділі 2.1. Рівняння стану (2.26) для потенціальної функції (2.34) має вигляд

$$\frac{1}{\eta} = 1 + \frac{1}{\pi} + \frac{1}{3} F(\pi, t), \quad (2.35)$$

де

$$F(\pi, t) = \frac{\theta(1 - \phi - \theta(2 - 3\theta)(1 - \phi^\alpha))}{\phi + \theta(1 - \phi) - \theta^2(1 - \theta)(1 - \phi^\alpha)}. \quad (2.36)$$

Тут $\theta = \exp(-\pi/3)$ і $\phi = \exp(1/t)$. Температурну залежність густини, що відповідає рівнянню (2.35), наведено на рис. 3. Як видно, в деякому інтервалі тисків, коли можлива конкуренція двох станів, спостерігається немонотонна поведінка.

2.4. Моделі молекули води і міжмолекулярної взаємодії

Як уже обговорювалося у вступі, з властивостями води часто пов'язують аномальність у поведінці. На

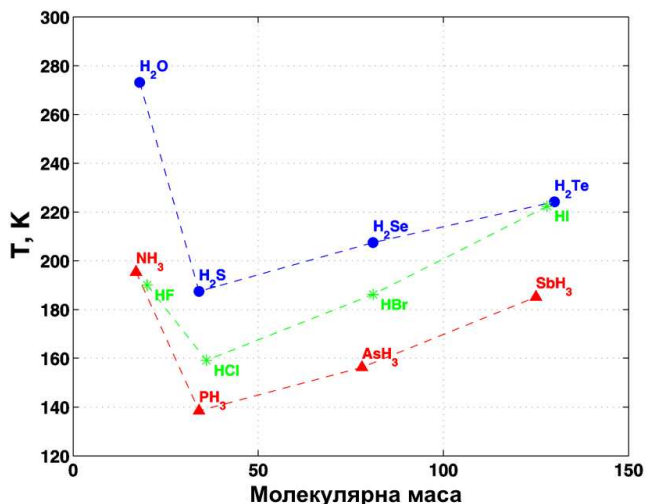


Рис. 4. Залежність температури кипіння від молекулярної маси

рис. 4 показано залежність температури кипіння деяких гідридів елементів з 15 по 17 групу від їх молекулярної маси. Як видно, якщо говорити про аномальність, то вона спостерігається для всіх показаних елементів другого періоду. Для того щоб зрозуміти причину такої поведінки, необхідно розглянути електронну структуру цих молекул.

Як видно з табл. 1, для елементів 16 групи характерна, як це і випливає з ідеї побудови Періодичної таблиці, подібна електронна структура. Можна вважати, що за хімічний зв'язок відповідальні зовнішні *p*-електрони, в цьому випадку валентний кут $\angle HAH \sim 90^\circ$. Разом з тим, як видно з таблиці, ця закономірність дотримується для всіх елементів, за винятком гідриду кисню (води), коли цей кут наближається до величини тетраедричного кута $109^\circ 28'$. Цей ефект пов'язують з проявом sp^3 -гібридизації зовнішніх *s*- і *p*-орбіталей, в результаті чого в молекулі води утворюються області розподіленого негативного заряду в площині, перпендикулярній площині, в якій лежать атоми кисню і водню, як це показано на рис. 5. Ці області, з розподіленим негативним зарядом, носять назву неподілених пар.

Як показують розрахунки, парціальний заряд в місці знаходження атома водню дорівнює $q \simeq 0,32e$, де e – заряд електрона. Відповідно сумарний заряд кожної неподіленої пари дорівнює цьому значенню з оберненим знаком.

Аналогічно ефект sp^3 -гібридизації проявляється і в разі утворення молекул NH₃ і HF. У першому випадку утворюється одна неподілена пара, в останньому – три. Тому молекула HF не може розглядатися

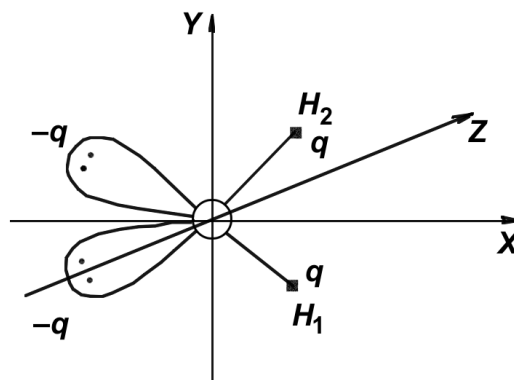


Рис. 5. Квантово-механічна модель води

як лінійна, а H₂O як плоска. Всі вони, як і молекула аміаку, мають об'ємну тетраедричну структуру. Передбачається, що частина міжмолекулярної взаємодії зумовлена переважно електростатичною взаємодією між зарядами частково іонізованих атомів водню і неподіленими парами. Таку взаємодію називають водневим зв'язком.

У разі молекул NH₃ і HF водневі зв'язки приводять до утворення лінійних структур, у випадку ж молекули води завдяки однаковому числу позитивних і негативних центрів можливе утворення об'ємної структури.

Найпростіша двовимірною моделлю міжчастинкової взаємодії, яка приводить до утворення об'ємних структур, носить назву модель “Mercedes Benz” (див. рис. 6), завдяки подібності з відповідною емблемою автомобіля. Енергія взаємодії задається у вигляді

$$U(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j) = U_{LJ}(r_{ij}) + U_{HB}(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j), \quad (2.37)$$

де $U_{LJ}(r_{ij})$ – потенціал Леннард-Джонса і $U_{HB}(r_{ij}, \Omega_i, \Omega_j)$ – анізотропна частина взаємодії, яка залежить як від відстані між частинками r_{ij} , так і орієнтаційних змінних Ω_i . Потенційні криві для цієї моделі при різних орієнтаціях показано на рис. 6. Як і у випадку найпростішої двоструктурної моделі, розглянутої раніше, взаємодія характеризується різними довжинами, що дозволяє очікувати можливості появи максимуму на температурній залежності густини. Дійсно, цей ефект був виявлений в розрахунках методом Монте-Карло в NPT ансамблі.

Т а б л и ц я 1. Валентні кути в молекулах AH₂ і електронні конфігурації атомів [A]

Атом A	O	S	Se	Te
$\angle HAH$	105°	92°	91°	89,5°
[A]	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d104s ² 4p ⁴	[Kr]5s ² 4d105p ⁴

Розглянута проста модель дозволяє дослідити закономірності утворення об'ємних структур. Врахування цих особливостей виконується в рамках правил Бернала–Фаулера:

1. Біля кожного атома кисню знаходяться тільки два атоми водню.
2. На кожному водневому зв'язку розміщений один атом водню.

Перше правило порушується в результаті появи іонних дефектів згідно з (1.1). Порушення другого правила приводить до появи дефектів Бьєррума.

Більш адекватний опис міжмолекулярної взаємодії в водних системах засновано на наближенні електростатичного характеру водневих зв'язків. Короткодійна частина потенціалу задається сферично симетричною функцією, зазвичай, потенціалом Леннард-Джонса. Для опису анізотропної частини зарядовий розподіл у молекулі моделюється точковими зарядами, місце розташування яких і величини визначаються, наприклад, з властивостей мономеру і димера води. Молекули води мають помітну величину поляризуємості у зовнішньому електричному полі. Так, наприклад, дипольний момент молекули води в газовій фазі дорівнює 1,84D змінюється в рідині до величини 2,56D. Відомо, що поблизу поверхні геометричні характеристики молекули води можуть змінюватися. Всі ці фактори викликають необхідність розвитку більш складних моделей молекули води.

2.5. Розрахунок енергії багаточастинкових систем з урахуванням далекодіючих внесків у потенціал взаємодії

2.5.1. Багаторівневий метод

Енергія U системи N точкових частинок визначається за формулою

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i G(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) q_j, \quad (2.38)$$

де q_i – “заряд” (електростатичний заряд, маса та ін.) та \mathbf{r}_i – місце розташування i -ї частинки. Міжчастинкові взаємодії визначаються ядром ($G|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$). Ядро, зазвичай, має особливість в точці, де його аргумент дорівнює нулю, і стає більш гладким, якщо відстань між двома частинками зростає; такі ядра називаються асимптотично гладкими [31]. “Пом'якшення” такого ядра може бути досягнуто його розщепленням

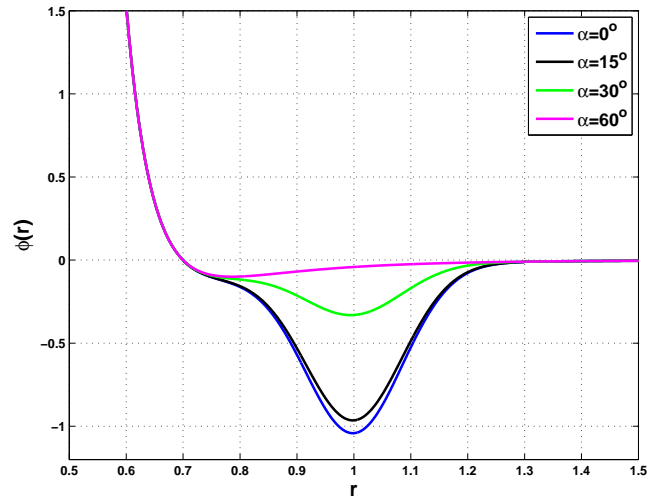
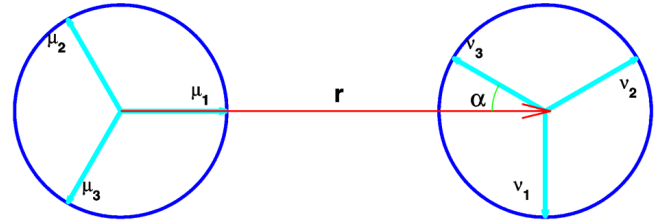


Рис. 6. Модель Mercedes Benz (верхній малюнок) і криві міжчастинкової взаємодії залежно від орієнтації (нижній малюнок)

на дві частини:

$$G(r) = G_{\text{loc}}(r) + G_{\text{smooth}}(r), \quad (2.39)$$

де локальна частина визначається таким чином, що вона дорівнює нулю поза деякого радіуса обрізання r_{cut} :

$$G_{\text{loc}}(r) = \begin{cases} G(r) - G_{\text{smooth}}(r), & r \leq r_{\text{cut}}, \\ 0, & r > r_{\text{cut}}. \end{cases} \quad (2.40)$$

Відповідний вибір гладкої частини ядра визначається за формулою

$$G_{\text{smooth}}(r) = \begin{cases} P_m(r), & r \leq r_{\text{cut}}, \\ G(r), & r > r_{\text{cut}}, \end{cases} \quad (2.41)$$

де функція $P_m(r) = \sum_{i=0}^m a_i (r)^{2i}$ є поліномом порядку $2m$. Достатня гладкість $G_{\text{smooth}}(r)$ може бути гарантована за умови, що ця функція і її перші m похідних неперервні в точці $r = r_{\text{cut}}$. З цієї умови отримуємо систему рівнянь для невідомих коефіцієнтів a_i (для ядра $G(r) = 1/r$ ці коефіцієнти наведено в роботі [32]).

Беручи до уваги, що ядро поділено на локальну і гладку частини, енергія взаємодії (2.38) також може бути визначена як сума

$$U_N = U_{\text{loc}} + U_{\text{smooth}}, \quad (2.42)$$

де внесок до потенціальної енергії від локальної короткодійної взаємодії визначається за формулою

$$U_{\text{loc}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N q_i G_{\text{loc}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) q_j. \quad (2.43)$$

Якщо r_{cut} вибрано порівняним з середньою міжчастинковою відстанню, пряме підсумовування в (2.43) на комп'ютері не бере багато часу.

На відміну від локального ядра, гладка частина (2.41) не має розбіжності в точці $r = 0$. Таким чином, останній член в (2.42) можна записати у вигляді

$$\begin{aligned} U_{\text{smooth}} &= \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N q_i G_{\text{smooth}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) q_j - \frac{1}{2} a(0) \sum_{i=1}^N q_i^2 = \\ &= U_{\text{smooth}}^s + U_{\text{self}}, \end{aligned} \quad (2.44)$$

де U_{self} не залежить від локалізації частинки і може бути розрахована відразу як енергія самовзаємодії.

Основна ідея багаторівневого підсумовування [31] полягає в інтерполяції $G_{\text{smooth}}(r)$ з деякої сітки. Простір покривається рівномірною сіткою, яка визначається множиною точок сітки $\{\mathbf{R}_{\mathbf{I}}\}_{\mathbf{I}}$ та розміром комірки сітки h . Значення гладкої частини ядра для даних місць локалізації частинок i і j можна інтерполювати з цієї сітки:

$$\begin{aligned} G_{\text{smooth}}(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) &= \\ &= \sum_{\mathbf{I} \in \sigma_i} \sum_{\mathbf{J} \in \sigma_j} \omega_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}_i) G_{\text{smooth}}(|\mathbf{R}_{\mathbf{I}} - \mathbf{R}_{\mathbf{J}}|) \omega_{\mathbf{J}}(\mathbf{r}_j) + \mathcal{O}(\epsilon). \end{aligned} \quad (2.45)$$

Тут $\omega_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}_i)$ – коефіцієнт інтерполяції, ϵ – помилка інтерполяції, і σ_i – окіл точки \mathbf{r}_i .

Заміна (2.45) в (2.44) дає після зміни порядку підсумовування:

$$U_{\text{smooth}}^s = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{I}, \mathbf{J}} Q_{\mathbf{I}} G_{\text{smooth}}(|\mathbf{R}_{\mathbf{I}} - \mathbf{R}_{\mathbf{J}}|) Q_{\mathbf{J}}, \quad (2.46)$$

де множина “суперзарядів” $\{Q_{\mathbf{I}}\}$ визначається в точках сітки на грубому рівні як

$$Q_{\mathbf{I}} = \sum_{i \text{ такі що } \mathbf{I} \in \sigma_i} \omega_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}_i) q_i. \quad (2.47)$$

Перехід з тонкого на грубий рівень (2.47), який пов'язаний з інтерполяцією, називається *антерполяцією*.

Оскільки (2.46) є версією (2.38) на грубому рівні, його підсумовування може здійснюватися так само з використанням більш грубих сіток таких, що розмір комірки сітки на рівнях l визначається рекурсивно як $h_l = 2^{l-1} h$. У зв'язку з асимптотичною гладкістю ядра $G(r)$, його можна розділити на локальну та гладку частини на кожному рівні:

$$G_{\text{smooth}}^l(r) = \begin{cases} P_m^l(r), & r \leq 2^{l-1} r_{\text{cut}}, \\ G(r), & r > 2^{l-1} r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (l = 1, 2, \dots). \quad (2.48)$$

Позначаючи $G^0 = G$, ми рекурсивно визначаємо

$$G_{\text{loc}}^l(r) = \begin{cases} G_{\text{smooth}}^{l-1}(r) - G_{\text{smooth}}^l(r), & r \leq 2^{l-1} r_{\text{cut}}, \\ 0, & r > 2^{l-1} r_{\text{cut}}. \end{cases} \quad (2.49)$$

У результаті рекурсії, потенціальна енергія (2.38), яку оцінюємо на M грубих рівнях, має вигляд

$$\begin{aligned} U_N &= U_{\text{self}} + \sum_{l=0}^{M-1} U_{\text{loc}}^l + \\ &+ \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{I}_M, \mathbf{J}_M} Q_{\mathbf{I}_M}^M G_{\text{smooth}}^M(|\mathbf{R}_{\mathbf{I}_M} - \mathbf{R}_{\mathbf{J}_M}|) Q_{\mathbf{J}_M}^M, \end{aligned} \quad (2.50)$$

де M – кількість рівнів та

$$U_{\text{loc}}^l = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{I}_l, \mathbf{J}_l} Q_{\mathbf{I}_l}^l G_{\text{loc}}^l(|\mathbf{R}_{\mathbf{I}_l} - \mathbf{R}_{\mathbf{J}_l}|) Q_{\mathbf{J}_l}^l. \quad (2.51)$$

Оскільки $G_{\text{loc}}^l(r)$ визначені на однорідних сітках, їх значення можуть бути попередньо розраховано та упорядковано в невеликій таблиці. “Суперзаряди” на вузлах сітки рівня l антерполюємо з сітки більш тонкого рівня:

$$Q_{\mathbf{I}_l}^l = \sum_{\mathbf{K}_{l-1} \text{ такі що } \mathbf{I}_l \in \sigma_{\mathbf{K}_{l-1}}} \omega_{\mathbf{I}_l}^l(\mathbf{R}_{\mathbf{K}_{l-1}}) Q_{\mathbf{K}_{l-1}}^{l-1}, \quad l \geq 2. \quad (2.52)$$

Рекурсія триває доти, поки останній член в (2.50) стає незначним або його прямий розрахунок не вимагає дуже багато часу.

Багаторівневе підсумовування може бути легко поширено на системи з точкових диполей, які взаємодіють між собою [33]. У цьому випадку енергія N диполів визначається за формулою

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \boldsymbol{\mu}_i \nabla_i \boldsymbol{\mu}_j \nabla_j G(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|), \quad (2.53)$$

де $\boldsymbol{\mu}_i$ – дипольний момент. Для ядра $G(r) = 1/r$, підставляючи (2.39) в (2.53), знаходимо енергію у вигляді (2.42) з

$$U_{\text{loc}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j, r_{ij} \leq r_{\text{cut}}}^N \left(\frac{1}{r_{ij}^3} [g_1(r_{ij}) \boldsymbol{\mu}_i \boldsymbol{\mu}_j - g_2(r_{ij}) (\boldsymbol{\mu}_i \mathbf{e}_{ij}) (\boldsymbol{\mu}_j \mathbf{e}_{ij})] \right), \quad (2.54)$$

де $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$, $\mathbf{e}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$ та

$$g_1(r) = 1 + \frac{P'_m(r)}{r^2}, \quad g_2(r) = 3 - \frac{P''_m(r)}{r} + \frac{P'_m(r)}{r^2}. \quad (2.55)$$

Розрахунок анізотропної взаємодії (2.54) є трохи складнішим, ніж (2.43), оскільки функції $g_1(r)$ і $g_2(r)$ можуть бути інтерпольовані із попередньо розрахованої таблиці.

Інтерполяція (2.45) гладкої частини ядра (2.53) дає вираз (2.46), за винятком того, що множина “суперзарядів”, антерпольована на перший грубий рівень, визначається за формулою:

$$Q_{\mathbf{I}} = \sum_{i=1 \text{ такі що } \mathbf{I} \in \sigma_i} \boldsymbol{\mu}_i \nabla_i \omega_{\mathbf{I}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.56)$$

З (2.56) випливає, що антерполяція асоціює кожен із диполей із зарядами на вузлах сітки грубого рівня в околі цього диполя. Проблема підсумовування анізотропної диполь-дипольної взаємодії зводиться до оцінки кулонівської взаємодії. Така оцінка може бути виконана рекурсивно аналогічно (2.46).

На практиці застосовують багато методів, починаючи з класичного метода Евальда [37], що дозволяють ефективно розраховувати далекодіючі внески у енергію взаємодії багаточастинкових систем. З ними можна ознайомитись у роботах [38–40].

2.5.2. Розрахунок сталої Маделунга

Прикладом багаточастинкової системи із кулонівською взаємодією є іонний кристал, де потенціальна

енергія точкового заряду визначається за формулою

$$U_i = \sum_{i \neq j} \frac{q_j}{r_{ij}}, \quad (2.57)$$

де r_{ij} – відстань між зарядами. Нехай на тонкому рівні моделювання всі заряди локалізовані в спеціальному випадку на вузлах деякої ґратки. Енергія взаємодії [34, 35]:

$$U_i = -\frac{e^2}{h} Z_M, \quad (2.58)$$

де h – мінімальна відстань між різними зарядами та Z_M – стала Маделунга, яка залежить від структури ґратки.

Ми будемо розглядати прості ґратки (див. рис. 7), де $q_i = \pm e$. У цьому випадку $Z_M < 2$ [36]. Перш за все необхідно визначити сітку на грубом рівні. Для зміщень зарядів у випадках **a**, **c** та **d**, придатним вибором є прямокутна сітка у тривимірному просторі з однаковим розміром комірок $H = 2h$ в усіх напрямках. Для гексагональної ґратки **b** розміри сторін прямокутної комірки в площині із зарядами різні: $H_1 = 3/2 h$ та $H_2 = \sqrt{3} h$. Вздовж напрямку, що перпендикулярний цій площині, сторона комірки може бути довільною.

Зручно спочатку антерпольовати заряди за формулою (2.47), беручи до уваги усі заряди на тонкому рівні (загальне антерпольовання). Потім ми розрахуємо потенціал у даній точці i та віднімемо, згідно з (2.47), внесок заряду q_i від фону на грубом рівні.

Загальне антерпольовання у випадках, що розглядаються, дає нульові заряди в усіх вузлах ґратки на грубом рівні, і цей результат не залежить від порядку антерпольовання та положення сітки грубого рівня. Тому можна зсунути сітку грубого рівня так, що розрахунки стають більш простими. Наприклад, коли вузол сітки збігається із зарядом, для якого треба розрахувати енергію. Тоді корекція загального антерпольовання згідно з (2.47) веде до появи заряду протилежного знака лише в цьому вузлі. Інтерполяція для гладкої частини потенціалу також виконується з цього вузла з одиничною вагою, і константа Маделунга згідно з (2.39) та (2.58) визначається як

$$Z_M(r_{\text{cut}}) = \sum_{j \neq i, r_{ij} \leq r_{\text{cut}}} s_j \left(\frac{1}{r_{ij}} - P_m(r_{ij}) \right) + P_m(0), \quad (2.59)$$

де s_j – знак заряду q_j .

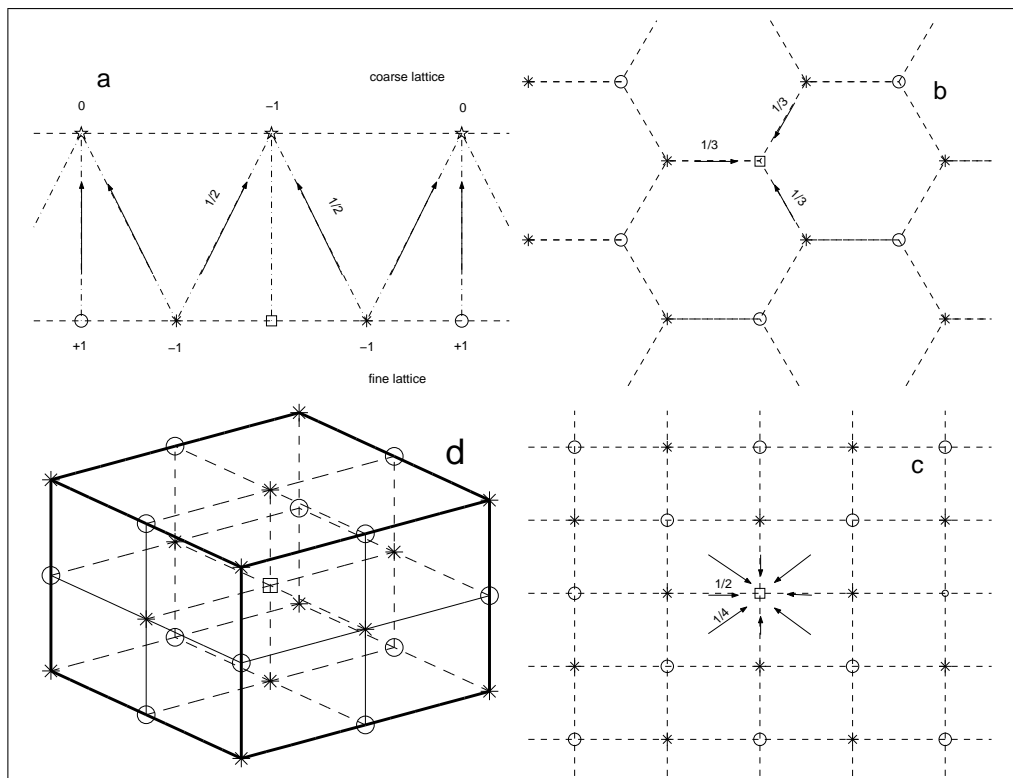


Рис. 7. Прості ґратки. Заряди розташовано: *a* – вздовж лінії на поверхні; *b* – в вузлах гексагональної ґратки, *c* – в вузлах прямокутної ґратки; *d* – у вузлах простої кубічної ґратки. Енергія вимірюється в точці □, ○ та * відповідають позитивному і негативному зарядам. Стрілки вказують напрями та ваги антерполяції другого порядку

Як можна бачити з (2.59), гладка частина потенціалу, яка відповідає далекодіючим внескам є незалежною від структури ґратки на тонкому рівні. Тільки локальна частина залежить від розміщення зарядів.

Точне аналітичне рішення для константи Маделунга можна отримати для системи *a* з рис. 7. В цьому випадку константа Маделунга визначається такою ґратковою сумою:

$$Z_M(r_{\text{cut}}) = -2 \sum_{i=1}^{[r_{\text{cut}}]} \frac{(-1)^i}{i}, \quad (2.60)$$

де [...] – це ціла частка дійсного числа. Точне значення константи Маделунга є $\lim_{r_{\text{cut}} \rightarrow \infty} Z_M(r_{\text{cut}}) = 2 \ln 2$.

Збіжність розрахунків у рамках багаторівневого методу зручно розглянути на такому прикладі. Порівняємо збіжність багаторівневого методу для константи Маделунга (2.59) з найвим підсумовуванням (2.60) (див. рис. 8). З цього рисунка видно, що в рамках багаторівневого методу тільки декілька сусідніх зарядів треба брати до уваги в локальній частині потенціалу (2.59). Теж саме має місце для більш скла-

дних ґраток (див. рис. 1). Розраховані значення констант Маделунга наведено в табл. 2.

Знати константу Маделунга для об'ємного кристала необхідно під час дослідження стабільності систем. Для напівнескінченного кристала ця величина залежить від відстані до поверхні і визначає властивості межового шару. Легко бачити, що наявність плоскої межі в дво- і тривимірних кристалах не впливає на об'ємні заряди на грубом рівні. Тому у випадках подібних тому, що наведено на рис. 10, константа Маделунга визначається з (2.59). Внесок від гладкої частини є таким, як у об'ємному кристалі, і залежність від відстані до межі визначається локальною частиною, тобто, кількістю зарядів, що знаходяться у сфері радіуса r_{cut} поблизу поверхні. Значення

Т а б л и ц я 2. Константа Маделунга Z_M

Місце заряду	Координаційне число	Z_M
1D ґратка	2	1,38629
2D гексагональна ґратка	3	1,54226
2D квадратна ґратка	4	1,61554
3D ґратка типу NaCl	6	1,74756

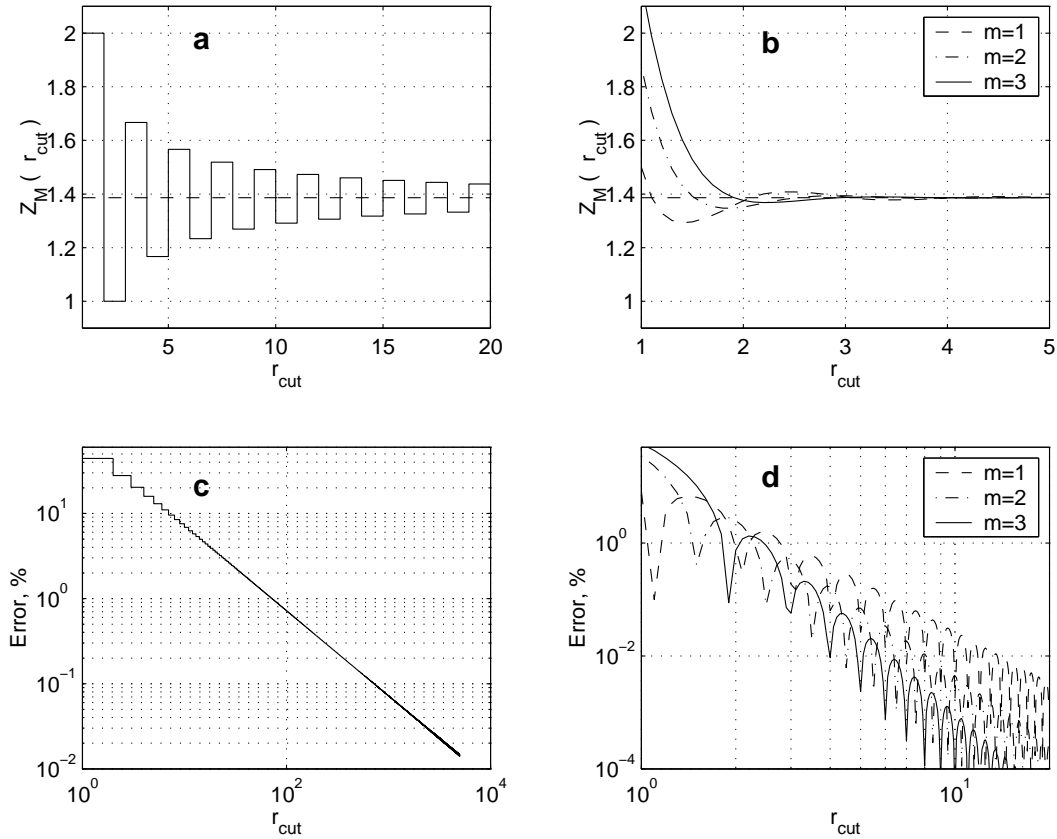


Рис. 8. Залежність константи Маделунга від відстані обрізування (помилка у відсотках): *a* (*c*) – підсумовування по (2.60), *b*, (*d*) – багаторівневе наближення (2.59)

константи Маделунга показано на рис. 9. Вплив поверхні помітно на малих відстанях, $|Z_M(i) - Z_M| \sim \exp(-i/0,23)$, де i – номер шару, відрахований від межі.

Розрахунок енергії заряду вище поверхні іонного кристала є важливим для багатьох проблем, особливо при моделюванні обмежених водних систем [3]. Багаторівневий підхід дозволяє робити такі обчислення дуже просто. Згідно з (2.47) заряд ззовні кристала не дає внеску в множину зарядів на грубом рівні, тому всі ці заряди дорівнюють нулю, і гладка частина потенціалу у випадку плоскої поверхні теж дорівнює нулю. Електростатична енергія заряду $U(r) = e^2/h F(r)$, де r – відстань від поверхні в одиницях h , залежить тільки від локальної частини кулонівського потенціалу:

$$F(r) = \sum_{r_{0j} \leq r_{\text{cut}}} s_j \left(\frac{1}{r_{0j}} - P_m(r_{0j}) \right), \quad (2.61)$$

де r_{0j} – відстань (в одиницях h) між зарядом ззовні кристала і зарядом j , який належить напівнескінчен-

ній ґратці. Довжина області поверхневого потенціалу обмежена величиною r_{cut} . Однак падіння поверхневого потенціалу настільки різке (див. рис. 9), що при $r_{\text{cut}} \gtrsim 3h$ результати розрахунків практично однакові.

Точність підсумовування при багаторівневому моделюванні може бути перевірена порівнянням з точним аналітичним розв'язком для системи (див. рис. 10). Поверхневий потенціал можна отримати із формули для потенціалу лінії з зарядами, що регулярно чергуються [34, 35], у такому вигляді:

$$F(r) = 2\sqrt{2} \left(K_0(\pi r) - K_0(\pi(r+1)) + K_0(\pi(r+2)) - \dots \right), \quad (2.62)$$

де $K_0(x)$ – модифікована функція Бесселя другого роду (функція Макдональда) порядку 0. Для великих значень x можна використовувати асимптотичні формули. Асимптотична поведінка поверхневого по-

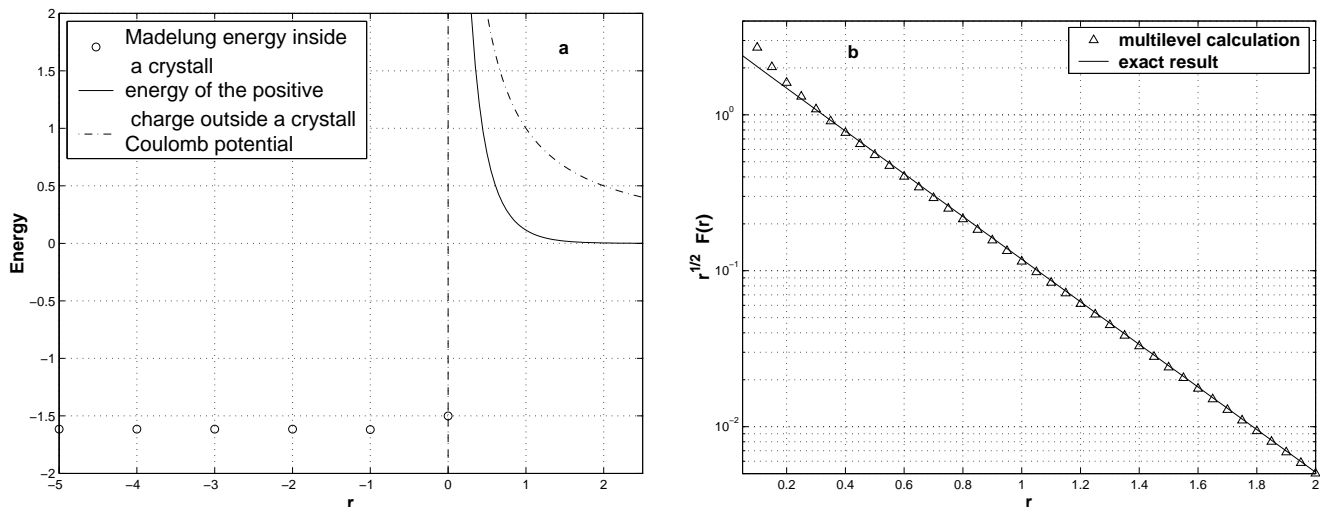


Рис. 9. Енергія заряду (в одиницях e^2/h) всередині та ззовні ґратки (а), поверхневі потенціали, розраховані за формулами (2.61) та (2.63) (б)

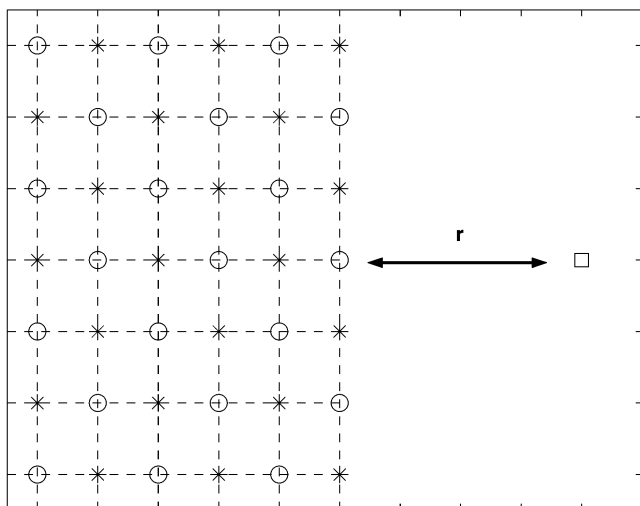


Рис. 10. Напівнескінченна двовимірна ґратка, позитивний заряд \square знаходиться на відстані r від поверхні

тенціалу визначається з (2.62):

$$F(r) = 4\sqrt{2} \frac{e^{-\pi r}}{\sqrt{r}} \left(1 - e^{-\pi} \sqrt{\frac{r}{1+r}} + e^{-2\pi} \sqrt{\frac{r}{2+r}} - \dots \right). \quad (2.63)$$

Результати обчислень за формулами (2.61) та (2.63) добре узгоджуються між собою (див. рис. 9), що ще раз підтверджує ефективність методу багаторівневого підсумовування.

2.6. Результати розрахунків методом обчислювального експерименту властивостей води в об'ємній фазі

2.6.1. Особливості моделювання водних систем

Вода є складним об'єктом для теоретичного дослідження через особливий характер взаємодії її молекул. Квантово-механічні розрахунки показують, що гібридизація $2s$ - і $2p$ -орбіталей атома О при утворенні молекул води приводить до виникнення негативно заряджених областей, розташованих симетрично відносно площини молекули. Ці області, в яких визначається негативний заряд, локалізований на атомі О, називають гібридизованими неподіленими парами [69]. Внаслідок такої зарядової структури молекул води кожна молекула в рідині може утворювати чотири спрямовані міжмолекулярні зв'язки (водневі зв'язки).

Для розрахунку властивостей реальної системи методом обчислювального експерименту необхідно задати феноменологічний потенціал міжмолекулярної взаємодії. У молекулі води зарядовий розподіл апроксимується, як правило, точковими зарядами. Крім кулонівської енергії взаємодії враховуються також короткодіючі сили відштовхування. Огляд моделей молекули води, що використовуються, дано в роботі [36].

Розглянемо результати розрахунку деяких властивостей об'ємної фази води для двох моделей. У моделі міжмолекулярного потенціалу ST-2 [86] використовуються чотири точкових заряди, розташованих у вер-

шинах тетраедра. Електростатична взаємодія плавно вимикається при малих відстанях між молекулами. Короткодійчі сили відштовхування враховуються потенціалом Леннарда-Джонса між атомами О. Повний потенціал міжмолекулярної взаємодії ST-2 має вигляд

$$\varphi(r, \Omega_1, \Omega_2) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] + f(r) \sum_{ij} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.64)$$

де $\sigma = 2,82 \text{ \AA}$, $\epsilon = 7,21 \cdot 10^{-2}$ ккал/моль; кулонівська взаємодія залежить від орієнтації молекул Ω_1 і Ω_2 ; r_{ij} – відстань між точковими зарядами. Вимикаюча функція

$$f(r) = \begin{cases} 0, & 0 < r < n_1, \\ \frac{(r-n_1)^2(3n_2-n_1-2r)}{(n_2-n_1)^2}, & n_1 < r < n_2, \\ 1, & r \geq n_2. \end{cases} \quad (2.65)$$

Дипольний момент молекули води в цій моделі дорівнює 2,35D, а абсолютний мінімум енергії димера води становить 6,8 ккал/моль на відстані 2,85 \AA між атомами О.

Модель молекулярного потенціалу SPG [86] використовує три заряди, розташованих на атомах водню і кисню. В ній, як і в моделі ST-2, між молекулами води враховується короткодійча взаємодія Леннарда-Джонса. Для визначення параметрів цієї моделі виконувалася серія пробних розрахунків з метою мінімізувати відхилення розрахованих величин від експериментальних даних. В результаті отримано дипольний момент 2,27D, енергія водневого зв'язку в димері води 6,6 ккал/моль на рівноважній відстані 2,76 \AA між атомами О.

З наведених даних випливає, що енергетичні характеристики досить добре узгоджуються з результатами експерименту, величина ж фактора стисливості при густині 1 г/см³ не відтворюється. Негативна величина тиску, отримана при використанні потенціалу SPC, свідчить про те, що система при заданій густині знаходиться в метастабільному “розтягнутому” стані. Цей стан реалізується протягом всього розрахунку, що зумовлено впливом періодичних граничних умов. У моделі ST-2 при вибраній густині тиск набагато більший за 101 кПа (1 атм). Аналіз показує, що всі потенціали можна розділити на два класи. До одного відносяться моделі, які при густині 1 г/см³ приводять до “розтягнутого” стану. Моделі іншого класу

приводять до “надстиснутого” стану за цієї ж умови. Це пов'язано з дуже малим значенням фактора стисливості в реальній системі, яке важко відтворити простими феноменологічними моделями за умови отримання правильних значень молекулярних характеристик води і енергетичних характеристик у конденсованому стані.

Результати, отримані методами обчислювального експерименту, дозволяють зробити висновок про те, що розглянуті потенціали міжмолекулярної взаємодії приводять до правильного якісного опису властивостей води в об'ємній фазі. Для того, щоб уникнути “розтягнутого” стану, досить збільшити густину числа частинок, що достатньо слабо позначається на розрахованих величинах структурних та енергетичних характеристик водних систем. Аналіз показує, що цей висновок правдивий і для ряду інших моделей. Тому вибір потенціалу міжмолекулярної взаємодії для опису молекулярно-статистичних характеристик води визначається в основному зменшенням часу, що витрачається на розрахунок енергії взаємодії в системі. Крім того, для зіставлення результатів, отриманих при різних зовнішніх умовах, необхідно використовувати одну модель.

2.6.2. Результати розрахунків властивостей води та водних систем

При моделюванні властивостей води велика увага приділялася розрахункам атом-атомних кореляційних функцій g_{OO} , g_{OH} і g_{HH} . Ці функції визначені так, щоб ймовірність знаходження атома α у сферичному шарі товщиною dr на відстані r від атома β дорівнювала $4\pi r^2 \rho_\alpha g_{\alpha\beta} dr$ (ρ_α – густина атомів α).

У роботі [93] методом Монте-Карло з використанням потенціалу, отриманого з хартрі-фоківського рішення рівняння Шредінгера з урахуванням конфігураційної взаємодії [95], було розраховано функції g_{OO} , g_{OH} і g_{HH} , які добре відтворюють поведінку функцій, побудованих за даними розсіювання нейтронів і рентгенівських променів [94] (рис. 11). Зауважимо, однак, що для експериментального визначення трьох кореляційних функцій необхідно мати результати трьох незалежних експериментів. У роботі [95] досліджувалося розсіювання електронів, що в поєднанні з результатами вивчення розсіювання нейтронів і рентгенівських променів [96, 97] дало можливість вперше визначити функції g_{OO} , g_{OH} і g_{HH} незалежним способом. У цьому випадку спостерігається тільки якісна згода між теоретичними та експериментальними кореляційними функціями (див. рис. 11). Багато особливостей

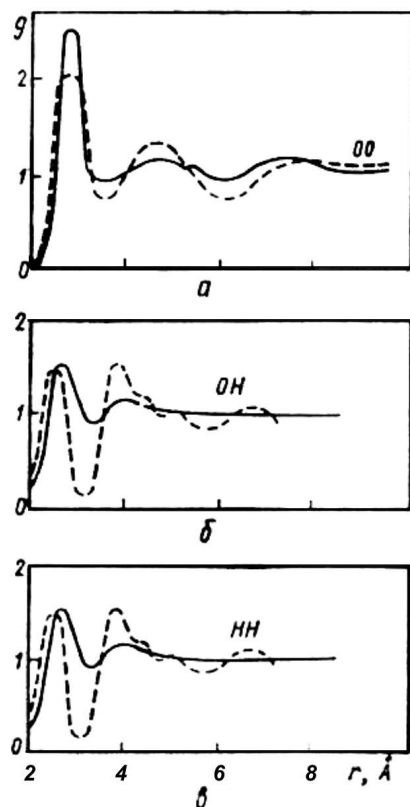


Рис. 11. Теоретичні [96] (суцільні криві) та експериментальні [98] (штрихові) атом-атомні кореляційні функції води

експериментальної структури взагалі відсутні на теоретичних кривих.

Властивості рідкої води, визначені методом Монте-Карло для ізотермічно-ізобаричного ансамблю (*TPN*-ансамблю), досліджено в роботі [96] при температурі 289 К і тиску $P = 101$ кПа (результати Клементі і співробітників [97] отримано в *TVN*-ансамблі для 289 К і густині $\rho = 1$ г/см³ – експериментальній густині при тиску 101 кПа). Середній об’єм води був дещо більшим за експериментальний, що викликало відповідне зниження її густини порівняно зі значенням, використаним у *TVN*-ансамблі [97]. Цим автори [96] пояснюють велику локальну тетраедричну впорядкованість, на яку вказують розраховані ними кореляційні функції, порівняно з *TVN*-функціями для того ж потенціалу (рис. 12). Середнє кореляційне число K , що визначається за формулою

$$K = \rho_0 \int_0^{R_M} g_{OO}(R) 4\pi R^2 dr, \quad (2.66)$$

де параметр R_M відповідає положенням першого мінімуму функції g_{OO} , за експериментальними даними дорівнює чотирьом [100] або п’яти [94, 97] молекулам води (при $T = 298$ К і $\rho = 1$ г/см³). Теоретичний розрахунок за кореляційними функціями, отриманий на основі потенціалу Клементі і співробітників [96], дає середнє координаційне число 5; в функції g_{OO} , розрахованій в *TPN*-ансамблі при більш низькій густині, це число дорівнює чотирьом. Зауважимо, що для простих рідин (таких як аргон) середнє координаційне число дорівнює 12 атомам [101].

Вивчення властивостей об’ємної води методом молекулярної динаміки було розпочато Рахманом і Стіллінджером [101] з використанням ефективного парного чотиризарядного тетраедрично-симетричного потенціалу Бен-Найма–Стіллінджера (БНС). У роботах [102, 103] використовується система з періодичними граничними умовами, що містить 216 молекул. Ребро куба, основної комірки $L_0 = 18, 62$ Å, а густина системи $\rho = 1$ г/см³. Досліджуються термодинамічні, структурні, кінетичні і транспортні властивості рідини, їх залежність від температури і тиску.

Потенціал ST-2 приводить до кращого порозуміння положень і значень перших двох максимумів і першого мінімуму радіальних функцій та їх температурних залежностей.

У роботах [101, 104, 105] розраховувалися функції розподілу ймовірностей для координаційного числа, енергії зв’язку окремої молекули і двочастинкової енергії взаємодії між найближчими сусідами. При цьому енергія зв’язку E_{B_i} частинки з номером i визначається так:

$$E_{B_i} = U_N(x_1, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_N) - U_{N-1}(x_1, \dots, x_{i-1}, x_i, x_{i+1}, \dots, x_N), \quad (2.67)$$

а в розподілі за двочастинковими енергіями взаємодії між найближчими сусідами враховуються лише внески від частинок, що знаходяться на відстані $R_M \approx 3, 3$ Å від деякої виділеної частинки. На рис. 13, 14 наведено результати цих розрахунків.

Функція розподілу ймовірностей для координаційного числа (див. рис. 13, а) дозволяє визначити відношення середнього числа молекул з координаційними числами $K \leq 4$ до числа молекул з $K > 4$. При 298 К ця величина дорівнює 7/3, при цьому для 47% молекул $K = 4$ [105].

Відсутність піків на графіку функції розподілу ймовірностей для енергії зв’язку окремої частинки

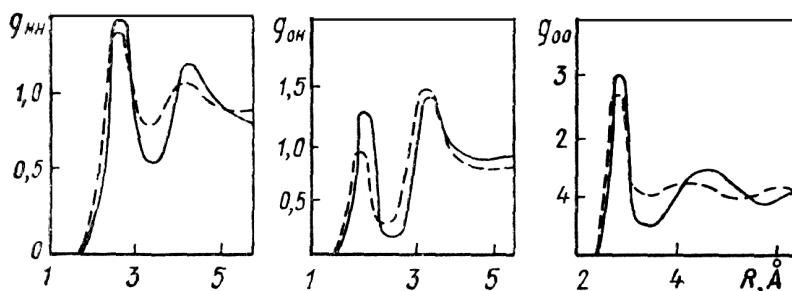


Рис. 12. Атом-атомні кореляційні функції води при 298 К, розраховані методом Монте-Карло: штрихова крива – TVN -ансамбль, $V = 18,07 \text{ см}^3/\text{моль}$ [99]; суцільна – TPN -ансамбль, $\langle V \rangle = 23,81 \text{ см}^3/\text{моль}$, $P = 101 \text{ кПа}$

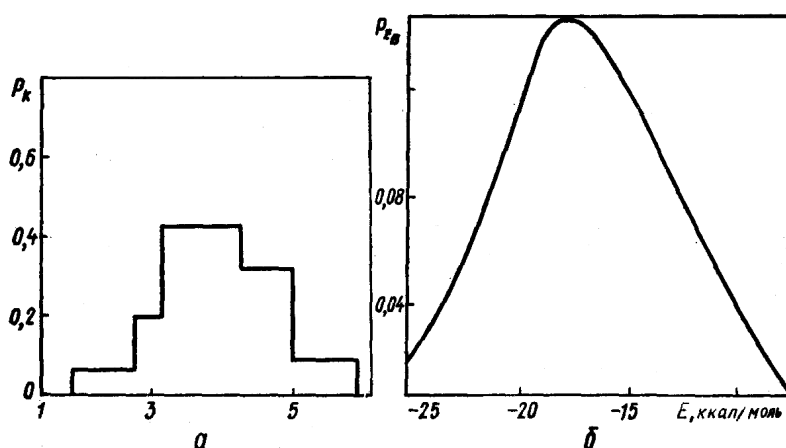


Рис. 13. Функції розподілу ймовірностей для координаційного числа [105] (а) і енергії зв'язку частинки (б)

(див. рис. 14) свідчить [98, 105] на користь континуальних моделей будови рідкої води, а не змішаних. Питання, пов'язані з природою водневого зв'язку в рідкій воді, обговорювалися в роботі [98] на основі функції розподілу ймовірностей для енергії взаємодії між найближчими сусідами (див. рис. 14,а). Зокрема, з'ясувалося, чи можливо казати про “нерозірвані” і “розірвані” водневі зв'язки між двома молекулами води як про дискретні поняття чи у воді існує широкий безперервний інтервал енергії взаємодії між близькими молекулами. У першому випадку функція $P_{U_{ik}}(\nu)$ повинна була б мати два максимуми, що відповідають двом типам водневого зв'язку – “нерозірваному” і “розірваному”. На теоретичній кривій (див. рис. 14,а) є лише один максимум при $\nu = -4,65 \text{ ккал/моль}$, що свідчить про існування суцільного “спектра” вигнутих і напружених водневих зв'язків.

Відсутність у воді виділених структур, характерних для змішаних моделей, підтверджується також наявністю одного максимуму у функції розподілу ймовірностей для числа водневих зв'язків [101, 103]. У роботах [101, 103] наявність водневого зв'язку між двома молекулами води визначалася умовою $U_{ik} <$

$U_{\text{НВ}}$, де U_{ik} – енергія взаємодії цих молекул, $U_{\text{НВ}}$ – деякий параметр, що змінюється від 0 до -5 ккал/моль . У цих же роботах досліджувалась температурна залежність функції розподілу ймовірностей для двочастинкової енергії взаємодії (див. рис. 14,б). Для порівняння на рис. 15 показано аналогічну функцію рідкого аргону. Відсутність обертальних ступенів вільності в атомах Аг проявляється в різкому зростанні функції $P_{U_{ik}}(\nu)$ поблизу мінімально можливої енергії E і відсутності максимуму, аналогічного максимуму при $-4,5 \text{ ккал/моль}$ для води.

Якісну поведінку функції $P_{U_{ik}}(\nu)$ можна пояснити таким чином. Тенденція до зростання при малих енергіях ($U_{ik} \approx 0$) відображає внесок віддалених частинок. В області негативних енергій, близьких до енергії водневого зв'язку, відбуваються розподіл частинок за бoльцманівською експонентою $e^{U/kT}$ та зменшення густини мікростанів $\Omega(U)$ при підході до мінімально можливої енергії. Для молекулярних рідин $\Omega(U_{\text{min}}) = 0$, оскільки мінімально можлива енергія димера реалізується для вибраних взаємних орієнтацій двох молекул. Слабка залежність положення точки перетину кривих від температури (див. рис.

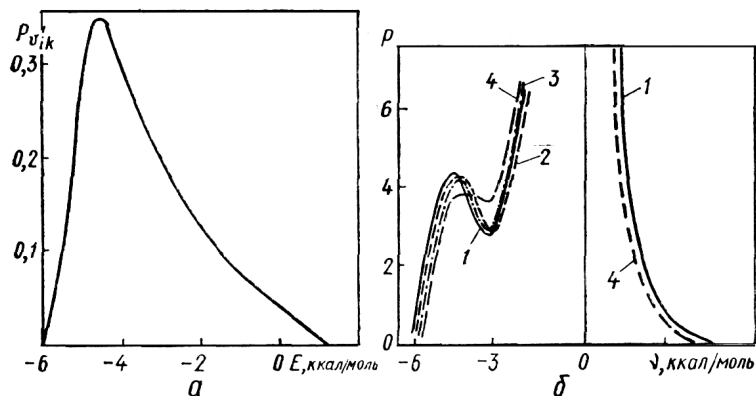


Рис. 14. Функції розподілу ймовірностей для двочастинкової енергії взаємодії між найближчими сусідами (а) і між усіма парами молекул при різних температурах U_{ik} (б): 1 – $T = -3$ °C; 2 – 10; 3 – 41; 4 – 118

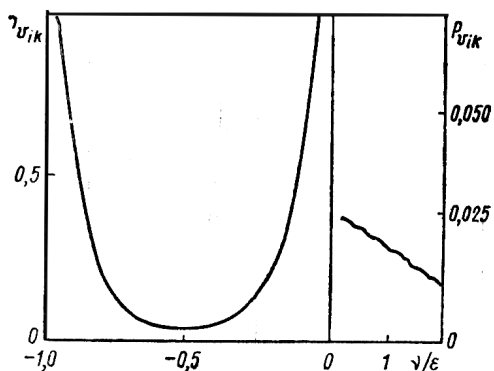


Рис. 15. Функція розподілу ймовірностей для двочастинкової енергії взаємодії в рідкому аргоні: ϵ – мінімальне значення потенціалу Леннарда-Джонса, яким описувалася двочастинкова взаємодія [101]

14, б) дозволяє, на думку авторів [101, 103], зробити висновок про те, що у воді за участю деякого механізму розриву водневих зв'язків існує динамічна рівновага між парами молекул, взаємодіючих з енергією $U_{ik} < -4$ ккал/моль, і парами молекул, взаємодіючих з енергією $U_{ik} > -4$ ккал/моль.

Різні усереднені характеристики структури, такі, як середнє число водневих зв'язків на одну молекулу, середній розмір кластера в зразку, середнє число пов'язаних водневими зв'язками молекул та ін., вивчено в роботі [106]. Існування водневого зв'язку між двома молекулами води визначалося за допомогою енергетичного критерію. Досліджувалася залежність усереднених характеристик структури від граничної енергії водневого зв'язку $U_{НВ}$. Із зростанням $U_{НВ}$ спостерігається поріг “просочування” зв'язків, за якого водневі зв'язки початкових незв'язаних кластерів раптово утворюють більшу випадкову ґратку, що заповнює весь простір досліджуваного зразка. “Раптовість”

виявлялася в розриві досліджуваних характеристик поблизу точки $U_{НВ} \sim 4,7$ ккал/моль, що відповідало середньому числу водневих зв'язків на одну молекулу, рівному 1,3, причому характер цього розриву проявлявся яскравіше для більшого з досліджуваних зразків. Структуру води слід розглядати як макроскопічну, рівномірну і випадкову сітку водневих зв'язків, яка заповнює простір і включає лише мале число ізольованих кластерів.

Збільшення числа частинок в основній комірці приводить не тільки до кількісного, але й якісного поліпшення результатів. Наприклад, відомий факт про погане відтворення тиску методом Монте-Карло. Для системи з малим числом частинок взагалі виходить від'ємне значення і тільки для системи, що містить більше 256 частинок, результат задовільний.

Експериментальні максимум густини і мінімум ізотермічної стисливості на температурних залежностях цих величин намагалися відтворити методом молекулярної динаміки [107]. Результати дослідження цим методом термодинамічних властивостей системи молекул води з потенціалом ST-2 при густині 1 г/см³ наведено в табл. 3.

Дані про внутрішню енергію на одну молекулу, тиск, теплоємність та густину скориговано з урахуванням ефекту обрізання потенціалу взаємодії. Згоду з експериментом можна вважати лише якісною,

Т а б л и ц я 3. Термодинамічні властивості системи

Число частинок	$E(N)$, кДж/моль	$PV/N_A kT$	c_V , Дж/моль ⁻¹ ·К
32	-45,8	-0,8	80
129	-42,1	-0,2	70
256	-39,9	-0,6	70
Експеримент	-41,1	0,5	75

Т а б л и ц я 4. Структура мономера і димера води

Система	$R_{OO}, \text{Å}$	$\theta_A, ^\circ$	$\theta_D, ^\circ$	Донор			Акцептор		
				$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$\theta, ^\circ$	$R_1, \text{Å}$	$R_2, \text{Å}$	$\theta, ^\circ$
Мономер	–	–	–	0,9572	0,9572	104,52	0,9572	0,9572	104,52
Димер	2,745	53,45	53,75	0,9788	0,9568	103,75	0,9606	0,9606	104,61

оскільки положення максимуму густини зрушено у бік більших температур (1,0047 г/см³ при 27 °С), а питома теплоємність c_V для ST-2 моделі при 0 °С становить 34,7 ккал/моль·град, у той час як експериментально отримано значення 18,1 ккал/моль·град при тій самій температурі. Наведемо обчислені та експериментально отримані константи самодифузії:

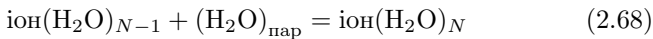
$T, ^\circ\text{C}$ –3 10 41 118

$D \cdot 10^{-5}, \text{cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}$

Молекулярна динаміка 1,3 1,9 4,3 8,4

Експеримент 1,00 1,55 3,32 –

У роботі [102] досліджувалися гідратні оболонки іонів K^+ , F^- і Cl^- і відповідних іонних пар. Було розраховано координаційні числа, радіуси для першої та другої гідратної оболонок (табл. 4) та отримано детальну усереднену картину розташування молекул води навколо іонів. Теплоута утворення процесу



при $N = 1-6$ розраховувалася методом Монте-Карло в [109]. Отримано згоду з експериментальними даними.

Слід зазначити, що результати цих розрахунків досить чутливі до вибору потенціалу $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$. Так, в роботі [108] вказується на те, що використання потенціалу $\text{H}_2\text{O} \dots \text{H}_2\text{O}$, який враховує кореляційні поправки, приводить до відмінних від наведених у табл. 4 значень координаційних чисел. Наприклад, значення координаційних чисел іона Li^+ такі: $4 \pm 0,1$, $10,3 \pm 4,1$ і 18 ± 6 відповідно для першої, другої і третьої гідратних оболонок.

Неполярна молекула метану збільшує число водневих зв'язків між молекулами своїх гідратних оболонок, знижує енергію водневих зв'язків і, отже, є "структуроутворювачем".

Поряд з уже наявною інформацією про взаємодію двох молекул води методи машинного експерименту дозволяють знайти дані про структуру та термодинаміку води, достатні для порівняння з експериментальними або отриманими за допомогою моделей будови води. Наприклад, результати, отримані методами машинного експерименту, не підтверджують уявлення про компактні кластери, що плавають у незв'язаній водневими зв'язками воді. Цей же висновок відноситься і до моделі льодоподібної ґратки з багатьма пустотами.

Виходячи з результатів, знайдених методом Монте-Карло і методом молекулярної динаміки, можна припустити, що структура рідкої води складається з сітки водневих зв'язків, які деформовані, напружені або ослаблені, а сама сітка постійно схильна спонтанно перебудовуватися в результаті теплового руху.

2.6.3. Розрахункова модель мікро-(нано)-гідратації аніонного радикалу супероксиду

Вода – це багатокомпонентна система. Розчинитися в такій системі – це означає сформувати навколо себе гідратну оболонку, тобто шубу з молекул H_2O . Велику чи малу – це як дозволять інші компоненти, які теж формують свої гідратні оболонки. Розчинення молекул (перенесення молекул з газового середовища у воду) приводить до виникнення навколо розчиненої молекули особливої області наногідрата, структура води в якій відрізняється від структури чистої води.

Якщо рідина розчинна у воді – це означає, що вже в чистій воді виникають і руйнуються (наче спалахують) елементи водних структур (асоціати), які надалі утворюються в приповерхневій області речовини при його розчиненні. Образно кажучи, речовина, заглядаючи в воду, як у дзеркалі бачить відображення тих водних структур, фіксація яких у приповерхневій області речовини приводить до його розчинення у воді. І навпаки, якщо у воді не виникає таких комбінацій із молекул води, які передають конфігурацію поверхні речовини, то ця речовина розчиняється у воді не буде.

Сонячна радіація, взаємодія з озоном та діяльність водних організмів стимулюють утворення в воді високо реакційних проміжних речовин, зокрема вільних радикалів кисню, таких як синглетний молекулярний кисень [113]. В біологічних системах ізольований аніон супероксиду існує, координуючись з оточуючими молекулами води. В атмосфері він також створює кластери з такими поширеними там речовинами, як водна пара та діоксид вуглецю. Взаємодіючи з водою, O_2^- створює кластери гідратованого супероксиду $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$ [113].

Нині активно вивчається синглетний (електронно збуджений) молекулярний кисень. Створено установ-

ки по виробництву синглетного кисню, досліджуються лікувальні дії оброблених синглетним киснем різних препаратів. Ми також вивчаємо активні форми молекулярного кисню. Синглетний кисень – це електронний збуджений молекулярний кисень – одна з найбільш активних форм кисню. Активні форми молекули кисню досліджувались нами раніше [112, 113] за допомогою методів квантової механіки. Було вивчено мікро- або більш точно наногідратації аніонного радикала супероксиду шляхом його “розрахункового розчинення” в краплі води, яка моделюється 38 молекулами (нанокластер $O_2^-(H_2O)_{38}$). Наша якісна модель води ґрунтується на тому, що у воді основним структуратором є молекулярний кисень. Комп’ютерний аналіз дозволив встановити, що синглетний молекулярний кисень є найбільш сильним структуратором води і якраз навкруги синглетного молекулярного кисню формується найбільш сильна гідратна оболонка [112, 113].

Іонізуюче космічне випромінювання перетворює молекулярний кисень у воді в синглетний. Синглетний кисень формує потужну гідратну шубу з молекул води порівняно з іншими компонентами розчину [113].

Розчинені активні форми молекулярного кисню здійснюють найбільш структурні модифікації у розчині і вони ж є творцями структури водних розчинів.

Активні форми молекул кисню відіграють фундаментальну роль в багатьох природних процесах. Наприклад, антитіла (імуноглобуліни), а також деякі інші білки (β -галактозидаза, β -лактальбумін, овальбумін) каталізують окислення води синглетним (збудженим) киснем до перекису водню, що рівноцінно горінню води.

У роботі [114] запропоновано і детально розроблено методами квантової хімії ряд сценаріїв процесу взаємодії, які здійснюються між аніоном супероксиду та двох та тривимірними найбільш стабільними кластерами гексагомеру. Проаналізовано структури гідрогенних зв’язків утворених комплексів разом з їхніми інфрачервоними спектрами. Показано, що характеристики водневих зв’язків у комплексах можуть бути проаналізовані на основі розшифровки інфрачервоних спектрів води.

Інфрачервоні спектри кластерів води часто використовують для їх ідентифікації, вважаючи, що вони можуть служити як “відбитки пальців” (“fingerprints”). Такий підхід, наприклад, було використано в [114] при ідентифікації Н-зв’язаних структур фази води. Кожен комплекс має свій тільки йому прита-

манний особистий інфрачервоний спектр, розрахований методами квантової хімії.

Результати отримано з використанням пакета програм GAUSSIAN 03 для квантово-механічних розрахунків. Застосовано метод самоузгодженого поля Кона–Шема з гібридним потенціалом B3LYP, що залежить від функціоналу густини, та базисний набір з розщепленою валентністю 6-31G(d). Оптимізація геометрії виконана з ключовими словами “Tight” та “Int=UltraFine”.

Показано, що синглетний молекулярний кисень є найбільш сильним структуратором води. На основі цього запропоновано якісну модель води, в якій наногетерогенні структури води (за певних умов) можуть визначатися синглетним молекулярним киснем, який розчинений у воді. Таким чином, ми пропонуємо якісну модель води, де головну роль у створенні структури води відіграє синглетний молекулярний кисень, який має найсильнішу гідратну оболонку [112].

3. Властивості водних систем поблизу поверхні

3.1. Структурні сили, зумовлені міжмолекулярним відбитовхуванням

Як відомо, між тілами діють сили тяжіння, зумовлені далекодіючою частиною потенціалу міжмолекулярної взаємодії. Величина цієї сили може бути визначена в рамках макроскопічного підходу, заснованого на представленні про флуктуацію електромагнітного поля в середовищах з різною діелектричною проникністю [82]. Цей метод дозволяє отримати в разі рідких прошарків прості асимптотичні вирази для оцінки сил, що діють на межі прошарку:

$$P_m(H) = \begin{cases} -A/H^3, & H \ll \lambda_0/2\pi, \\ -B/H^4, & H \gg \lambda_0/2\pi, \end{cases} \quad (3.1)$$

де $P_m(H)$ – величина тиску на межі прошарку, зумовлена взаємодією меж; H – товщина прошарку; λ_0 – характерна довжина хвилі спектра поглинання даної системи; A і B – параметри, величина яких залежить від діелектричної проникності рідини і твердих тіл, що обмежують прошарок. В залежності від значень діелектричної проникності величина параметрів в (3.1) може змінювати знак, оскільки в симетричному прошарку діють сили тяжіння. Зв’язок розглянутого макроскопічного підходу з мікроскопічними характеристиками рідини обговорюється в роботі [86].

Інший важливий внесок у сили, що діють у водному прошарку, пов’язаний з перекриттям подвійних еле-

ктричних шарів. Розрахунок величини цього внеску може бути також виконаний в рамках макроскопічного підходу [80]. Для симетричних електролітів в асимптотичній області сили, що діють у прошарку, описуються формулою

$$\Pi_e(H) = c \exp(-\kappa H), \quad (3.2)$$

де $\Pi_e(H)$ – електростатичний внесок у тиск на межі прошарку; κ – зворотна величина дебаєвської довжини екранування. В прошарках з однаковими межами $c > 0$.

У рамках макроскопічного підходу опис поверхневих сил у рідких прошарках засновано на внесках (3.1) і (3.2). Разом з тим результати експериментальних досліджень показали, що при зменшенні товщини прошарків проявляється додаткова дія сил, природа яких пов'язана зі зміною структури рідини під впливом межі [80, 90].

Рідина, обмежена поверхнею, стає неоднорідною. Розглянемо унарну функцію для рідини, обмеженої плоскою поверхнею:

$$F_1^0(x) = \exp(-\psi(x)/kT), \quad (3.3)$$

де x – відстань від межі; $\psi(x)$ – потенціал середньої сили. Тоді для плоского прошарку унарна функція в суперпозиційному наближенні може бути представлена таким чином:

$$F_1(x, H) = \exp[-(\psi(x) + \psi(H - x))/kT]. \quad (3.4)$$

З (3.4) випливає, що локальна густина в рідкому прошарку змінюється за законом:

$$\rho_1(x, H) = \rho_1^0(x)\rho_1^0(H - x)/\rho_B, \quad (3.5)$$

де ρ_B – густина числа частинок в об'ємній фазі; $\rho_1^0(x)$ – локальна густина числа частинок у системі з однією межею. Якщо обмежуючі поверхні ідеальні, тобто потенціал взаємодії частинки рідини з поверхнею задано у вигляді

$$\exp(-\varphi(x)/kT) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0, & x < 0, \end{cases} \quad (3.6)$$

то вплив тиску на межі прошарку визначається контактним значенням локальної густини:

$$P/kT = \rho_1(x = 0, H) = \rho_1(x = H, H) = Z\rho_1^0(H), \quad (3.7)$$

де Z – фактор стисливості рідини.

З (3.7) випливає, що в наближенні (3.5) тиск на межі прошарку змінюється з її товщиною, причому

характер цієї залежності визначається ефектами локальної перебудови мікроструктури рідини під впливом поверхні. Використовуючи представлення функції $\rho_1^0 x$ в асимптотичній області [87], отримуємо оцінку внеску мікроструктурних ефектів у поверхневі сили:

$$\Pi_s(H) = D \exp(-\alpha H) \cos(\omega H + \delta), \quad (3.8)$$

де $\Pi_s(H)$ – величина тиску на межі прошарку, зумовленого зміною структури рідини в прошарку.

3.2. Структурні сили в обмеженому об'ємі водної системи

Результати теоретичного дослідження природи поверхневих сил, що виявляються при зміні просторової мікроструктури рідини під впливом поверхні, наведено в роботах [43, 84, 85]. Характер залежності величини цих сил від товщини прошарку визначається в основному, крім ступеня ліофільності поверхні, короткодіючою частиною потенціалу міжмолекулярної взаємодії. Тому закономірності прояву просторових мікроструктурних ефектів повинні бути однаковими як для простих рідин, так і для складніших водних систем. Результати експериментальних робіт [89, 90] підтверджують цей висновок. Разом з тим детальне дослідження поверхневих сил у тонких прошарках води [89] показало, що поряд зі складовими (3.1), (3.2) і (3.8) реєструється додатковий внесок у тиск на її межі. Величина цього внеску експоненціально зменшується зі збільшенням товщини прошарку. Для з'ясування його фізичної природи необхідно врахувати особливості будови рідкої води.

Вода є складним об'єктом для вивчення її властивостей у рамках статистичної теорії рідин. У першу чергу це пов'язано з тим, що молекули води здатні утворювати спрямовані водневі зв'язки. В роботах [43, 78, 79, 88] методом Монте-Карло досліджувалися термодинамічні та структурні характеристики тонких плівок води. Було показано, що поблизу поверхні водневі зв'язки між молекулами води перебудовуються порівняно з об'ємною фазою. При цьому площини, в яких лежать атоми молекул води, розташовуються переважно паралельно межі. Для оцінки ступеня орієнтаційної впорядкованості молекул води в приповерхневих шарах визначимо параметр порядку. Орієнтацію площини молекул води задамо одиничним вектором \mathbf{n} , спрямованим перпендикулярно до неї. Тоді параметр порядку s_n дорівнює:

$$s_n = (3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1)/2, \quad (3.9)$$

де θ – кут між вектором \mathbf{n} і віссю, нормальною до поверхні плівки; $\langle \cos^2 \theta \rangle$ – середнє значення квадрата косинуса цього кута.

Для невпорядкованої системи $s_n = 0$. Якщо вектори \mathbf{n} строго паралельні вибраній осі, то $s_n = 1$, при перпендикулярному розташуванні – $s_n = -0,5$. У роботі [77] досліджено стійкість ефекту орієнтаційної впорядкованості молекул води під впливом зовнішнього однорідного електричного поля. Показано, що перебудова орієнтації за рахунок впливу поверхні відбувається тільки при досягненні напруженості електричного поля $E \approx 10^8$ В/см.

Розглянемо зв'язок між орієнтаційною структурою молекул у прошарку і силами, що діють на її межі. Для цього обмежимося випадком, коли величина середньої густини частинок у прошарку змінюється з її товщиною за законом [83]:

$$\rho = \rho_B + 2\Gamma/H, \quad (3.10)$$

де ρ_B – густина частинок у рівноважній об'ємній фазі; Γ – величина адсорбції на поверхні.

За умови (3.10) впливом просторових мікроструктурних ефектів можна знехтувати. Тоді, якщо виділити надлишок вільної енергії $F'(s)$, відповідний внеску орієнтаційної впорядкованості системи, знайдемо додатковий внесок у сили, що діють на межі прошарку:

$$\Pi_a(s) = \frac{1}{W} \left. \frac{\partial F'(s)}{\partial H} \right|_{T=\text{const}}, \quad (3.11)$$

де W – площа поверхні. Величина надлишку вільної енергії $F'(s)$ для прошарків визначалася в наближенні Ван-дер-Ваальса в роботі [91] і дорівнює:

$$F'(s)/W = \rho kT \left[\tau(s_0)H + \int_{s_0}^{s_1} \sqrt{\tau(s) - \tau(s_0)} ds \right]. \quad (3.12)$$

Під час виведення (3.12) прийнято, що $s(x=0) = s(x=H) = s_1$. $\tau(s)$ – визначає густину енергії в однорідній об'ємній фазі при заданому значенні параметра порядку s . Величина s_0 відповідає значенню параметра порядку в центрі плівки і визначається рівнянням:

$$H/2 = \int_{s_0}^{s_1} \frac{ds}{\sqrt{\tau(s) - \tau(s_0)}}. \quad (3.13)$$

Підставляючи (3.12) в (3.11), знайдемо

$$\Pi_a(H) = \rho kT \tau(s_0). \quad (3.14)$$

З (3.14) випливає, що орієнтація молекул води в прошарку приводить до додаткового (порівняно з простими рідинами) внеску в сили, що діють на її межі. Для аналізу характеру залежності цих сил від товщини прошарку використаємо перший член розкладу вільної енергії в наближенні Ландау–де Жена [81]:

$$\tau(s) = as^2. \quad (3.15)$$

Тоді з (3.13)–(3.15) випливає

$$\Pi_a(H) = k/ch^2(\sqrt{a}H/2). \quad (3.16)$$

Оскільки умова (3.10) виконується при великих значеннях товщини прошарку, перейдемо в (3.16) до асимптотичного представлення:

$$\Pi_a(H) = k \exp(-\sqrt{a}H). \quad (3.17)$$

Якісно залежність (3.17) підтверджується експериментальними дослідженнями [89].

Розглянуті поверхневі сили відносяться до плоских прошарків. Разом з тим цікаво дослідити просторові і орієнтаційні мікроструктурні ефекти поблизу поверхні з великою кривизною, коли наближення взаємодії тіл з викривленими поверхнями [80] не застосовується. У роботі [84] досліджувалися просторові мікроструктурні ефекти в циліндричних порах і був виділений внесок структурних сил. У даній роботі розглянуто ефекти орієнтаційної впорядкованості молекул води поблизу циліндричної поверхні. Розрахунок виконується в канонічному ансамблі. Облік міжмолекулярної взаємодії виконувався в рамках моделі води Роулінсона [43]. Температура системи приймалася рівною $T = 300$ К, величина радіуса циліндра – $R = 0,35$ нм. Потенціал взаємодії молекул води з поверхнею циліндра визначено таким чином:

$$\exp(-\varphi(r)/kT) = \begin{cases} 1, & 0 < r < R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (3.18)$$

Тут r – довжина радіуса-вектора центра мас молекули води в циліндричних координатах (вісь Z спрямована вздовж осі циліндра). З (3.18) випливає, що взаємодія з поверхнею не обмежує обертальних ступенів вільності молекули води. Величина безрозмірної густини числа частинок $\eta = \pi\rho\sigma^{3/6}$ в циліндрі вибиралася рівною 0,42 і 0,54 ($\sigma = 0,264$ нм [43]). При

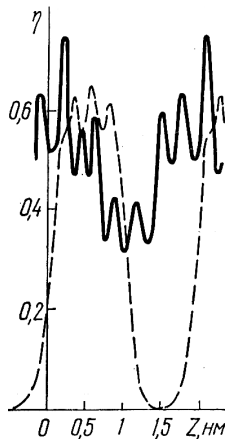


Рис. 16. Розподіл локальної густини вздовж осі циліндра: --- $\eta = 0,42$; — $\eta = 0,54$

густині $\eta = 0,42$ виконано також розрахунок характеристик об'ємної фази.

Результати розрахунку термодинамічних характеристик води в циліндричній порі наведено в табл. 5. Величина середньої енергії на одну молекулу визначена таким чином:

$$\langle U \rangle = \left\langle \sum_{i \neq j} u_{ij} \right\rangle / N, \quad (3.19)$$

де u_{ij} – енергія взаємодії між i -ю і j -ю молекулами; N – число частинок, між якими враховується взаємодія; кутові дужки позначають усереднення за ланцюжком Маркова, який генерується в процесі розрахунку. Величина теплоємності при сталому об'ємі обчислювалася за формулою

$$C_V = (\langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2) / NkT. \quad (3.20)$$

З наведених даних випливає, що спотворення сітки водневих зв'язків значно сильніше в циліндричній порі порівняно з плоскою. На рис. 16 наведено

Т а б л и ц я 5. Термодинамічні характеристики водних систем (модель Роулінсона)

Система	η	$-\langle U \rangle$, ккал/моль	C_V , ккал/моль
Об'ємна фаза	0,42	11,2	12,1
Плівка води	0,42	10,2	19,8
Циліндр	0,42	7,8	21,6
Циліндр, заповнений водою	0,54	8,3	15,1
Одновимірний ланцюжок молекул води	0,79 ^a	3,9	9,0
Мембранна фаза води	0,54	10,5	21,9

^aВ одновимірній системі величина безрозмірної густини дорівнює 0,796.

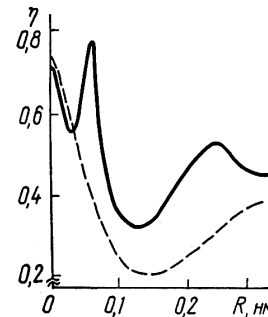


Рис. 17. Радіальний розподіл локальної густини в циліндрі: --- $\eta = 0,42$; — $\eta = 0,54$

результати розрахунку локальної густини вздовж осі циліндра. Як видно, при густині $\eta = 0,42$ система поділяється на краплі. Для суцільного заповнення циліндричної пори необхідно збільшити густину, але і при густині $\eta = 0,54$ результати розрахунку вказують на збереження просторової неоднорідності вздовж осі Z . Наведений на рис. 17 радіальний розподіл локальної густини показує, що, на відміну від плоских прошарків [78], її величина зростає по мірі наближення до поверхні. Така залежність зумовлена особливостями оптимального пакування частинок у циліндричній порі і узгоджується з результатами розрахунку для систем частинок з жорстким кором [84].

Для дослідження зміни структури водневих зв'язків у приповерхневих шарах води необхідно проаналізувати орієнтаційні характеристики її молекул. Для цього поряд з параметром порядку (3.9) розглянемо також величину s_μ :

$$s_\mu = (3\langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) / 2, \quad (3.21)$$

де α – кут між дипольним моментом і вибраним напрямом. Результати розрахунку орієнтаційних характеристик наведено в табл. 6 і 7.

Дані табл. 6 показують, що в циліндричній порі площини молекул води також розташовуються переважно паралельно межі. Параметр порядку дещо зменшується порівняно з плоским прошарком. З метою з'ясування тенденції зміни впорядкованості молекул води в циліндричній порі від зменшення її радіуса було виконано розрахунок одновимірної системи молекул води, що відповідає $R = 0$. Результати розрахунку термодинамічних характеристик цієї системи, наведені в табл. 5, показують, що, незважаючи на значне збільшення енергії порівняно з об'ємною фазою, переважають сили притягання. Результати розрахунку, наведені на рис. 18, показують, що в одновимірній системі реалізується орієнтація типу "голова до хво-

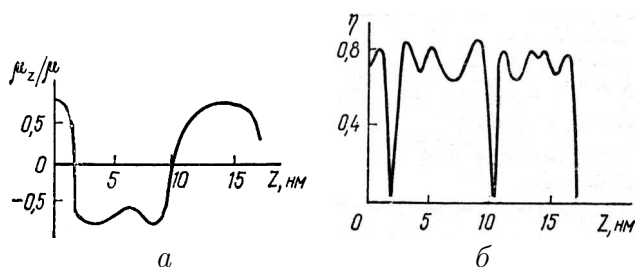


Рис. 18. Одновимірна система молекул води: *a* – величина проєкції дипольного моменту на вісь *Z*; *b* – розподіл локальної густини вздовж осі *Z*

ста”. Оскільки в одновимірній системі повне впорядкування неможливо, то система поділяється на кластери молекул з однаково орієнтованими дипольними моментами. Отримані дані свідчать про те, що в каналах, які допускають однорядний рух частинок, орієнтаційні характеристики молекул води легко змінюються, але порівняно з циліндричними порами і далекодіючою частиною взаємодії між молекулами води визначаються дипольними внесками.

На рис. 19 показано розподіл величини дипольного моменту молекул води в циліндричних порах. Дипольні моменти орієнтуються паралельно осі циліндра. Цей ефект приводить до електростатичного відштовхування між утвореними краплями, що підсилює тенденцію до поділу системи.

Для дослідження властивостей водних систем, обмежених зовнішньою стороною циліндра, було виконано розрахунок для наступної системи. Нескінченно довгі стрижні радіуса $R = 0,45$ нм розташовувалися в шаховому порядку на відстані 1,3 нм між їх осями. Простір між ними заповнювався молекулами води. Така система моделює властивості мембранної фази води [43]. Потенціал взаємодії молекул води з поверхнею вибирався аналогічно (3.18) з тією різницею, що центри мас молекул не могли проникати всередину стрижня.

З табл. 5 випливає, що в розглянутій системі водневі зв'язки менше спотворені порівняно з циліндричною порою. Виділені напрямки збігаються з напрямком осей стрижнів, що обмежують рух центрів мас молекул води. У табл. 7 наводяться значення пара-

Т а б л и ц я 6. Характеристики орієнтаційного впорядкування молекул води щодо напрямлення, нормального до поверхні

Система	η	s_n	s_μ
Плівка води	0,42	0,23	-0,21
Циліндр	0,42	0,12	-0,11
Циліндр, заповнений водою	0,54	0,15	-0,13

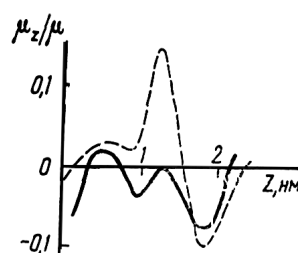


Рис. 19. Проєкція дипольного моменту молекул води на вісь *Z* в циліндричній порі: - - - - $\eta = 0,42$; — — — $\eta = 0,54$

метра порядку щодо цього напрямку. Як видно, в моделі мембранної фази води також спостерігається переважна орієнтація площин молекул води паралельно межі.

Виконані розрахунки показують, що в обмежених водних системах спостерігається ефект орієнтаційної впорядкованості молекул води в приповерхневих шарах. Цей ефект може пояснити додатковий внесок (3.17) у структурні сили відштовхування. Облік структурних сил, пов'язаних із зміною властивостей води в обмежених об'ємах, необхідний під час розгляду пружних властивостей концентрованих розчинів макромолекул. Одним із цікавих прикладів такої системи є хрящова тканина. Хрящ виконує багато важливих функцій в організмі і в той самий час у значній мірі відрізняється від інших тканин. У хрящі немає нервів, ні кровоносних судин, немає лімфатичної системи.

У міжклітинному просторі вільні проміжки заповнені водою, яка є одним з основних компонентів хрящової тканини. Згідно з сучасним уявленням пружність хряща зумовлена взаємодією молекул води між собою і з несучими електричний заряд ділянками макромолекул, що утворюють остов цієї тканини. Коли хрящ відчуває тиск, вода витісняється з областей, що містять негативний заряд. В результаті вони зближуються, і сили відштовхування між зарядами перешкоджають більш тісному зближенню. Коли тиск падає, вода повертається на колишнє місце.

Результати, наведені в цій роботі, показують, що пояснення пружних властивостей хряща тільки на основі електростатичних взаємодій неповні. Істотний

Т а б л и ц я 7. Характеристики орієнтаційного впорядкування молекул води щодо напрямлення, паралельного осі циліндра

Система	η	s_n	s_μ
Циліндр	0,42	-0,11	0,08
Циліндр, заповнений водою	0,54	-0,14	0,11
Мембранна фаза води	0,54	-0,10	0,12

внесок роблять сили, що виникають при структурній перебудові води, викликані зміною відстані між макромолекулами хрящової тканини. Ці сили є однією з головних причин, що визначають його унікальні властивості пружності.

3.3. Стійкість орієнтаційної впорядкованості молекул води відносно зовнішніх впливів

3.3.1. Вплив однорідного електричного поля на орієнтаційне впорядкування молекул води

Методами обчислювального експерименту показано, що площини молекул води в межових шарах розташовуються переважно паралельно обмежувальній поверхні. Цей ефект має істотне значення для розуміння закономірностей протікання фізико-хімічних процесів у межових шарах водних систем. Тому великий інтерес становить дослідження стійкості орієнтаційної впорядкованості молекул води по відношенню до зовнішніх взаємодій. У роботі [36] досліджувалися зміни структурних і термодинамічних характеристик тонких плівок води при орієнтаційній поляризації її молекул в однорідному електричному полі.

Нехай однорідне електричне поле напруженістю E направлено вздовж осі z , перпендикулярної до поверхні плівки. У цьому випадку виникає орієнтаційна поляризація молекул води і ймовірність того, що косинус кута між дипольним моментом молекули μ і віссю z набуває заданого значення, визначається унарною функцією. Розглянемо модельний потенціал:

$$\varepsilon v(\Omega) = U(x) = Ax^2 - \mu Ex, \quad x = \cos \theta. \quad (3.22)$$

Тут перший доданок відображає той факт, що у відсутність електричного поля дипольний момент спрямований переважно перпендикулярно до осі z , A – стала, що характеризує ступінь орієнтаційної впорядкованості вектора дипольного моменту. Другий доданок описує взаємодію дипольного моменту з зовнішнім електричним полем. Оскільки у тонких плівках води напрямком дипольного моменту, паралельний поверхням плівки, більш імовірний, то модельний потенціал (3.22) дозволяє якісно описати орієнтаційну поляризацію молекул у тому випадку, якщо поле спрямоване перпендикулярно до поверхонь.

Підставивши (3.22) у вираз для $F_1(x)$ [3], одержимо

$$F_1(x) = \frac{e^{\gamma^2/4a}}{2\pi z} e^{-a(x-\gamma/2a)^2}, \quad (3.23)$$

де $\gamma = \mu E/kT$; $a = A/kT$. З (3.23) випливає, що напрямком вектора дипольного моменту вздовж прикладеного поля ймовірніше тільки за умови

$$E \geq \frac{2A}{\mu}. \quad (3.24)$$

В (3.23) z визначається таким чином:

$$z = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{e^{\gamma^2/4a}}{\sqrt{a}} \left\{ \operatorname{erf} \left[\frac{\gamma}{2\sqrt{a}} + \sqrt{a} \right] - \operatorname{erf} \left[\frac{\gamma}{2\sqrt{a}} - \sqrt{a} \right] \right\}. \quad (3.25)$$

Знайдемо середнє значення косинуса кута між напрямком електричного поля і вектором дипольного моменту:

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{z} \int_{-1}^1 x e^{-ax^2 + \alpha x} dx. \quad (3.26)$$

Виконуючи інтегрування, знаходимо

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2a} \left(\gamma - 2e^{-a} \frac{\operatorname{sh} \gamma}{z} \right). \quad (3.27)$$

Розглянемо формулу (3.27) у межах малих $\gamma \ll 1$ і великих $\gamma \gg 1$ полів.

Використовуємо розкладання інтеграла ймовірностей у ряд

$$\operatorname{erf}(x + \delta x) = \operatorname{erf}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} H_{n-1}(x) \delta x^n, \quad (3.28)$$

де $H_n(x)$ – поліноми Ерміта. Тоді (3.25) можна представити у вигляді

$$z = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)!} H_{2n} \left(\frac{\gamma}{2\sqrt{a}} \right) a^n. \quad (3.29)$$

Використаємо асимптотичне представлення

$$H_{2n}(z) = 2^{2n} z^{2n} \sum_{i=0}^n \frac{(-1)^i}{i!} b_i(2n) \frac{1}{z^{2i}}, \quad (3.30)$$

де

$$\frac{b_i(2n)}{(2+1)!} = \frac{1}{n^i (2n+1) [2(n+1)]!}.$$

Підставляючи (3.30) в (3.29), отримуємо

$$z = 2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\gamma^{2n}}{2n+1} \sum_{i=0}^k \frac{(-1)^i}{i! [(2n-1)]!} \left(\frac{a}{\gamma} \right)^i. \quad (3.31)$$

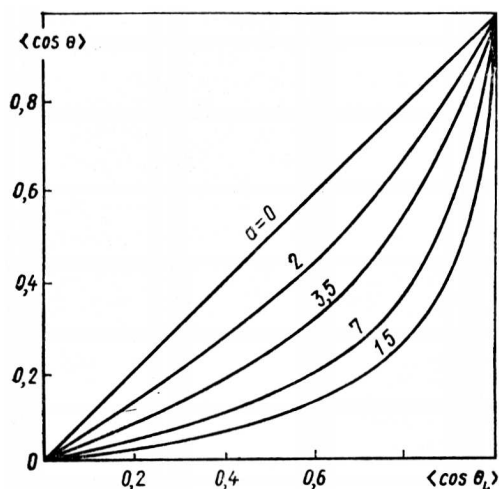


Рис. 20. Відхилення величини $\langle \cos \theta \rangle$

Ряд (3.31) можна перетворити до вигляду

$$z = 2 \frac{\text{sh} \gamma}{\gamma} \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{(2i)!}{i!} \left(\frac{a}{\gamma}\right)^i \sum_{p=0}^i \frac{\gamma^{2p}}{2p!} - 2 \text{ch} \gamma \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \frac{i(2i)!}{i!} \left(\frac{a}{\gamma}\right)^{i-1} \sum_{p=0}^{i-1} \frac{\gamma^{2p}}{(2p+1)!}. \quad (3.32)$$

Нехтуючи членами γ^{-4} і більш високих порядків, запишемо остаточно

$$z = 2 \frac{\text{sh} \gamma}{\gamma} e^{-a} \left\{ 1 + 2a \frac{\text{cth} \gamma}{\gamma} + \frac{2a(2a-1)}{\gamma^2} \right\}. \quad (3.33)$$

Підставляючи (3.33) у (3.27), знаходимо, що при великих значеннях електричного поля

$$\langle \cos \theta \rangle = \text{cth} \gamma - \frac{1 + e^{-2\gamma}}{\gamma}. \quad (3.34)$$

Таким чином, ефект орієнтаційного впорядкування молекул приводить до того, що при великих γ залежність (3.34) наближається до формули Ланжевена знизу. У випадку, якщо у $\gamma \ll 1$, з (3.29) і (3.25) випливає

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{1}{2a} \left[1 - 2 \sqrt{\frac{a}{\pi}} \frac{e^{-a}}{\text{erf}(\sqrt{a})} \right] \gamma. \quad (3.35)$$

При цьому ефект орієнтаційної поляризації носить лінійний характер, проте коефіцієнт в (3.35) менший порівняно з випадком, коли орієнтаційне впорядкування молекул відсутнє при вимкненому полі. Залежності (3.34) і (3.35) дозволяють зробити висновок про те,

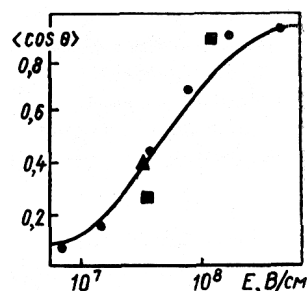


Рис. 21. Результати розрахунку методом Монте-Карло залежності $\langle \cos \theta \rangle$ від напруженості електричного поля: \bullet – для об'ємної фази, \blacksquare , \blacktriangle – для плівки води, поле спрямоване перпендикулярно її поверхням

що в системах з орієнтаційним впорядкуванням, подібних приповерхневим шарам води, діелектрична стала повинна зменшуватися порівняно з об'ємною фазою. Експериментальні дослідження показують, що в обмежених об'ємах води діелектрична стала зменшується [74].

На рис. 20 показано відхилення величини $\langle \cos \theta \rangle$, розрахованої згідно з (3.27), від результату, який впливає з формули Ланжевена для різних значень параметра a . Як видно, дотримання умови (3.24) недостатньо для руйнування орієнтаційного впорядкування молекул води в плівці під дією зовнішнього електричного поля.

Модельний потенціал (3.22) дозволяє якісно досліджувати зміну орієнтації молекул води в плівці при взаємодії з зовнішнім електричним полем. Однак ефективний потенціал не враховує характеру зміни водневих зв'язків між молекулами води в плівці при їх взаємодії з електричним полем. Повні дослідження властивостей розглянутої системи можна провести методами обчислювального експерименту.

В роботі [110] методом Монте-Карло досліджено зміну властивостей води в об'ємній фазі при взаємодії її молекул з однорідним електричним полем. У розрахунках для опису міжмолекулярної взаємодії використовувався потенціал Роулінсона. Отриману при цьому залежність величини $\langle \cos \theta \rangle$ від напруженості електричного поля наведено на рис. 21. Результати розрахунку узгоджуються з формулою Ланжевена при виборі величини поляризації $\alpha = 3,66 \cdot 10^{-8}$ см/В.

Для тонких плівок води розрахунок їх характеристик проводився методом Монте-Карло для випадків, коли електричне поле було спрямовано вздовж поверхонь плівки E_{\parallel} і в перпендикулярному напрямку E_{\perp} . При розрахунку енергії міжмолекулярної взаємодії, як і в [110], використовувався потенціал Роулінсона. Взаємодія молекул води з зовнішнім електричним по-

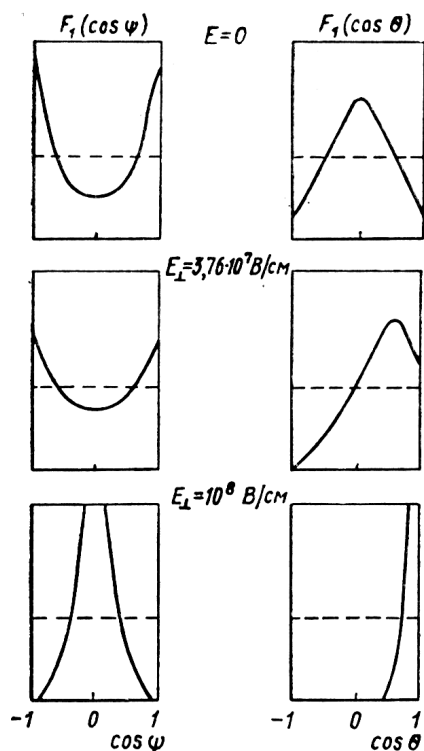


Рис. 22. Залежність унарних функцій $F(\cos \theta)$ і $F_1(\cos \psi)$ від напруженості електричного поля: ψ – кут між вектором, паралельним площині молекули води і осі z

лем враховувалася без внеску реакційного поля. Температура системи $T = 298,15$ К. Початкова конфігурація вибиралася на рівноважній ділянці розрахунку характеристик тонкої плівки води за відсутності електричного поля. Для того щоб система прийшла в рівноважний стан, в наведених розрахунках досить було виконати $4 \cdot 10^5$ кроків. Потім характеристики системи визначалися на рівноважній ділянці довжиною $6 \cdot 10^6$ кроків.

У табл. 8 наведено результати розрахунку внесків в енергію системи міжмолекулярних взаємодій ($\langle U_{int} \rangle$)

Т а б л и ц я 8. Енергетичні характеристики тонких плівок води в електричному полі

$E \cdot 10^7$, В/см	$-\langle U_{int} \rangle$, ккал/моль	$-\langle U_{ext} \rangle$, ккал/моль	U_0 , ккал/моль
3,76	9,45	1,35	3,32
3,76	9,46	1,04	3,32
10	6,06	8,02	8,84

П р и м і т к а. U_0 – енергія взаємодії молекул води з електричним полем при обов'язковій орієнтації її дипольного моменту за полем.

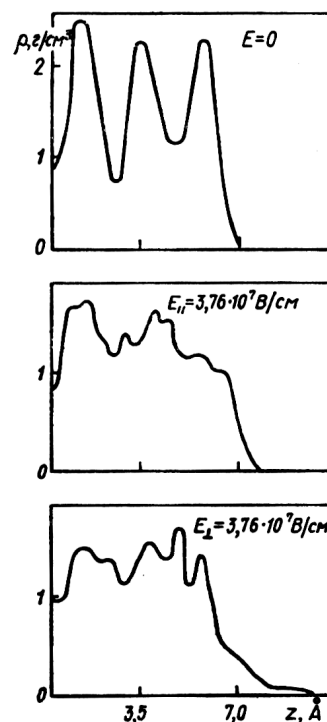


Рис. 23. Залежність локальної густини тонкої плівки води від напрямку електричного поля

і енергію взаємодії молекул води з зовнішнім полем $\langle U_{ext} \rangle$.

Як видно з рис. 22, у разі, коли $E_{||} = 3,76 \cdot 10^7$ В/см, значення величини $\langle \cos \theta \rangle$ збігаються з даними для об'ємної фази води та узгоджуються з формулою Ланжевена. Якщо поле направлено вздовж осі z , то орієнтаційна поляризованість менша, як це і впливає з моделі (3.22). З наведених даних також видно, що при $E_{\perp} = 10^8$ В/см значення величини $\langle \cos \theta \rangle$ для плівки води і об'ємної фази збігаються. Це свідчить про те, що при такій напруженості поля орієнтаційне впорядкування площин молекул води в плівці руйнується.

Зроблений висновок підтверджується також аналізом розподілів орієнтаційного впорядкування векторів \mathbf{n} і $\boldsymbol{\mu}$ (див. рис. 22). Як видно, при $E_{\perp} = 10^8$ В/см плівка води являє собою систему, в якій диполі молекул паралельні полю.

На рис. 23 показана локальна густина плівки води. З рисунка випливає, що при напруженості поля $3,76 \cdot 10^7$ В/см структура плівки не залежить від напрямку поля. Тому в даному випадку енергія міжмолекулярної взаємодії стала (див. табл. 8). При $E = 10^8$ В/см (рис. 24) товщина плівки значно збільшується, цілісність її порушується.

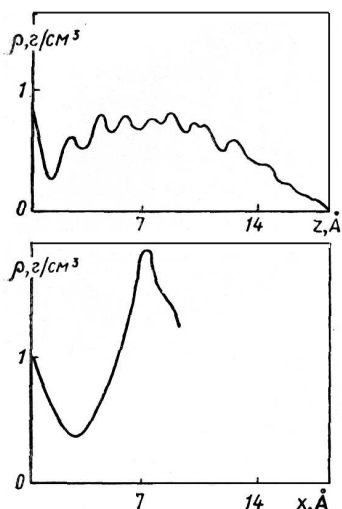


Рис. 24. Локальна густина плівки води в електричному полі при $E = 10^8$ В/см: вісь x паралельна поверхням плівки

Таким чином, у випадку, коли енергія взаємодії молекул води з електричним полем стає порівнянною з енергією міжмолекулярної взаємодії, орієнтаційне впорядкування руйнується. Разом з тим при великих значеннях напруженості електричного поля стають істотними ефекти електронної поляризації молекул води, ймовірність їх дисоціації збільшується, що не може бути описано в рамках моделі Роулінсона. Однак виконані розрахунки показують, що тільки в полях, які приводять до зміни електронної структури молекул води, порушується орієнтаційне впорядкування молекул води в тонких плівках.

3.3.2. Орієнтаційні характеристики тонких плівок води в неоднорідному електричному полі

У плівках води на межі поділу фаз рідина–тверде тіло виникає орієнтаційне впорядкування молекул з утворенням шарів підвищеної густини, в яких молекули води орієнтовані переважно паралельно обмежувальній поверхні. Таке впорядкування спостерігалось для різних модельних потенціалів і зберігалось при підвищенні температури. Тверде тіло при цьому моделювалося безструктурною відбиваючою поверхнею, яка не обмежувала обертання молекул поблизу стінки. У зв'язку з цим виникає питання: як зміняться орієнтаційні характеристики молекул води, якщо врахувати поля, створені твердим тілом в рідині. Найсильнішим збуренням орієнтаційного впорядкування є електричне поле, спрямоване так, щоб розгорнути молекули води.

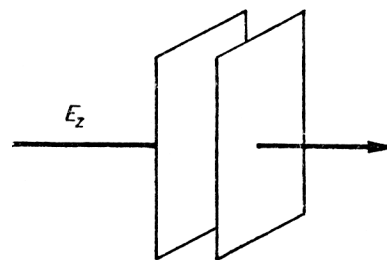


Рис. 25. Тонка плівка води в зовнішньому електричному полі

Розглянемо плівку води, що знаходиться в сильному неоднорідному електричному полі, направленому перпендикулярно обмежувальній поверхні (див. рис. 25).

У нашій задачі вибрано експоненціально спадаюче поле, спрямоване вздовж осі z :

$$E(z) = A \exp(-z/R_s), \quad (3.36)$$

де $A = e \cdot 10^8$ В/см; $R_s = 0,15$ нм. Як показали попередні розрахунки плівок води в однорідному електричному полі, поля з напруженістю менше 10^7 В/см не роблять помітного впливу на орієнтаційні характеристики молекул води. Тільки дуже сильні поля, коли ще можна говорити про молекули води як про ціле, порядку 10^8 В/см, повністю орієнтують молекули води за напрямком поля. Цікаво, наскільки далеко може поширюватися орієнтація, наведена полем в тій області, де поле слабке? У зв'язку з цим вибрано експоненціально спадаюче поле. Такі поля можуть виникати на межі з металом, що містить ідеальний газ електронів, у подвійному електричному шарі, що виникає на межі поділу електроліт–тверде тіло.

Розрахунок виконували для прошарку води товщиною 2,8 нм. У ролі початкової вибиралася конфігурація плівки без поля. Додатково відкидалося $3 \cdot 10^5$ конфігурацій для врівноваження системи і аналізовані величини усереднювалися за наступними $1,5 \cdot 10^6$ конфігураціями.

На рис. 26 наведено отримана таким чином мікрогустина центрів мас молекул води за обмеженим напрямком. З рисунка видно, що на границі зі стінкою утворився щільний моношар молекул води, відділений від основної маси молекул води областю, яка не містить молекул. Далі спостерігаються осциляції мікрогустини, які якісно збігаються з осциляціями, наявними в плівці води поблизу ідеальної поверхні.

Орієнтаційні характеристики наведено на рис. 27, де для порівняння дано також аналогічні криві для плівки без поля. Видно, що в цілому в плівці зберігається орієнтація молекул переважно паралельно

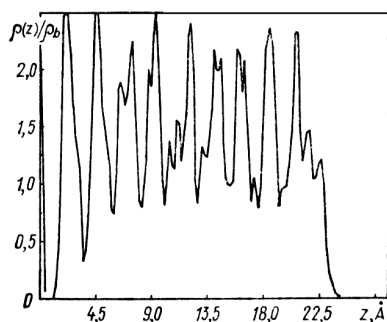


Рис. 26. Мікрогустина центрів мас молекул води за обмеженим напрямком для плівки води в зовнішньому полі

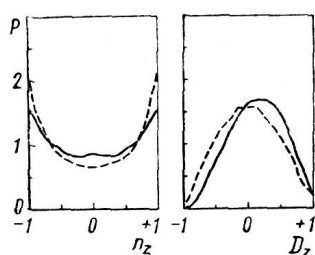


Рис. 27. Орієнтаційні характеристики плівки води в зовнішньому полі

обмежувальної поверхні. З рис. 28 видно, як змінюється орієнтація молекул у шарах. Якщо в першому моношарі всі молекули орієнтовані за полем, то вже через один моношар молекули приймають переважну орієнтацію, характерну для плоскої поверхні. Це свідчить про стійкість орієнтаційного впорядкування щодо зовнішнього збуджуючого поля.

На рис. 29 показано, як зміниться розподіл парних енергій при включенні поля. Зменшення числа сильно зв'язаних пар молекул свідчить про деформації сітки водневих зв'язків в тій області, де поле велике.

На рис. 30 наведено профілі електростатичного потенціалу в плівці в зовнішньому полі та на ідеальній поверхні. У першому випадку нуль потенціалу вибирався з боку вільної поверхні плівки, у другому – з боку твердої фази. Профіль електростатичного потенціалу для плівки, що знаходиться в контакті з ідеальною поверхнею, містить яскраво виражені осциляції, що корелюють з осциляціями мікрогустини; на вільній поверхні плівки є стрибок потенціалу, в той час як для плівки у зовнішньому полі профіль потенціалу визначається ходом зовнішнього потенціалу. Осциляції, пов'язані з профілем мікрогустини, значно менше виражені, і поверхневий стрибок потенціалу відсутній.

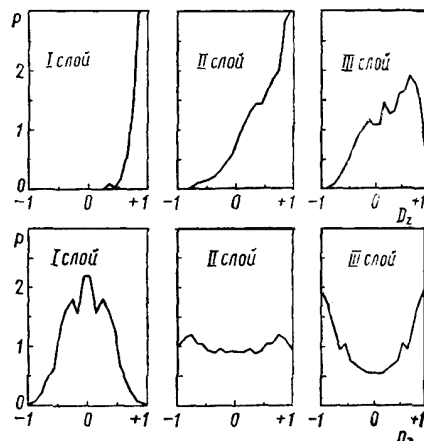


Рис. 28. Орієнтаційні характеристики плівки води в зовнішньому полі для різних шарів

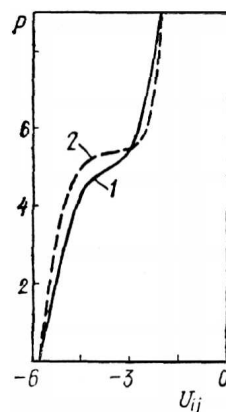


Рис. 29. Розподіл парних енергій в плівці: 1 – у зовнішньому полі, 2 – на ідеальній поверхні

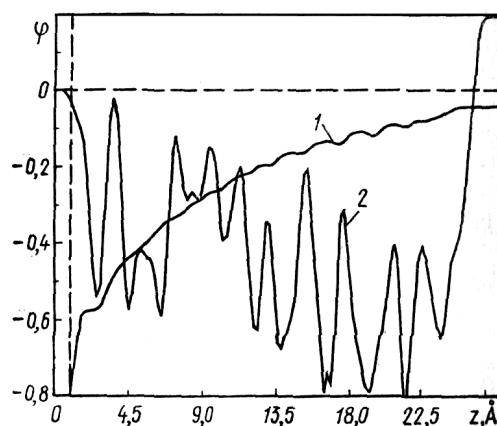


Рис. 30. Залежність електростатичного потенціалу в плівці за обмеженим напрямком: 1 – плівка в зовнішньому полі, 2 – плівка на ідеальній поверхні. Вертикальна штрихова лінія відповідає обмеженій поверхні

4. Динамічні властивості водних систем

4.1. Опис динаміки рідин за допомогою узагальненого частотного розподілу

Міжчастинкова взаємодія в рідинах приводить до того, що існує певна кореляція між виявленням однієї частинки в деякій точці r_1 в момент часу t_1 та іншої частинки в точці r_2 в момент t_2 . Така кореляція описується просторово-часовою корелятивною функцією $G(r, t)$, яка може бути представлена як сума автокорелятивної функції $G_s(r, t)$ та парної корелятивної функції $G_d(r, t)$. Ці функції можуть бути вивчені за допомогою непружного розсіяння повільних нейтронів. Спостережуваний в нейтронному експерименті двічі диференціальний переріз розсіяння повільних нейтронів є подвійне фур'є-перетворення автокорелятивної $G_s(r, t)$ та парної корелятивної $G_d(r, t)$ функцій.

На сучасному етапі розвитку теорії рідкого стану моделювання динаміки рідин в зазначеному підході проводять тільки за рахунок моделювання автокорелятивної функції $G_s(r, t)$, причому остання розглядається у вигляді гауссової функції від координати. Ширинну функцію $\Gamma(t)$ гауссового розподілу, яка в загальному випадку є величиною комплексною, можна представити через дійсну функцію $g(\varepsilon)$, яку називають узагальненим частотним розподілом, за допомогою виразу

$$\Gamma(t) = \frac{h}{M} \int_0^\infty g(\varepsilon) \frac{d\varepsilon}{\varepsilon} \times \left\{ \text{cth} \left(\frac{\varepsilon}{2kT} \right) [1 - \cos(\varepsilon t)] - i \sin(\varepsilon t) \right\}. \quad (4.37)$$

За фізичним розумінням узагальнений частотний розподіл $g(\varepsilon)$ – число елементарних збуджень системи, що припадають на одиничний інтервал енергії $\varepsilon = h\omega$.

Таким чином, у гауссовому наближенні динаміка системи може бути повністю описана або поведінкою ширинної функції $\Gamma = \Gamma(t)$, або узагальненим частотним розподілом $g(\varepsilon)$, яке в разі твердого тіла має сенс фононного спектра. У зв'язку з цим одним з основних завдань дослідження динаміки рідин є отримання узагальненого частотного розподілу.

В нейтронних експериментах вивчається поведінка двічі диференціального перерізу розсіяння повільних нейтронів:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = N \frac{k}{k_0} [b_c^2 S_c(\bar{k}, \omega) + b_i^2 S_i(\bar{k}, \omega)], \quad (4.38)$$

де σ – перетин розсіяння; Ω – тілесний кут, в який розсіюються нейтрони; b – амплітуда розсіяння; N – число розсіюючих центрів; $S(\bar{k}, \omega)$ – закон розсіявання. Індекси c та i відносяться відповідно до когерентного і некогерентного розсіявання. Зміна імпульсу $P = h\kappa$ та енергії $h\omega$ в акті розсіявання можна представити у вигляді

$$\kappa = k_0 - k, \quad h\omega = \frac{h^2}{2m}(k_0^2 - k^2), \quad (4.39)$$

де k_0 і k – хвильові вектори падаючого і розсіяного нейтронів; m – маса нейтрона. Для рідин, в яких міститься водень, $b_i^2 \gg b_c^2$, тому у виразі (4.38) можна обмежитися розглядом тільки другого доданка.

Розглянемо закон некогерентного розсіяння. Для цього зручно ввести проміжну кореляційну функцію $F_s(\kappa, \tau)$:

$$S_i(\kappa, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} F_s(\kappa, \tau), \quad (4.40)$$

для якої справедливо подання

$$F_s(\kappa, \tau) = \exp \left\{ \left[\frac{i\hbar}{2M} \tau - \gamma_i(\tau) \right] \kappa^2 + \gamma_i(\tau) \kappa^2 + \dots \right\}. \quad (4.41)$$

Тут M – маса розсіюючого центра, а функція $\gamma_i(\tau)$ виражається через парні автокореляційні функції швидкості:

$$\gamma_i(\tau) = \frac{1}{3} \int_0^\tau (\tau - t) \langle \bar{V}(0) \bar{V}(t) \rangle dt. \quad (4.42)$$

Обмежимося в розкладанні (4.41) квадратичним членом і, застосовуючи (4.42), зведемо (4.41) до вигляду

$$S_i(\kappa, \omega) = \frac{1}{6\pi} \frac{\kappa^2}{\omega^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-\omega\tau} \langle \bar{v}(0) \bar{v}(\tau) \rangle. \quad (4.43)$$

Введемо спектральну густину автокореляційної функції швидкості $G(\omega)$:

$$G(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-\omega\tau} \langle \bar{v}(0) \bar{v}(\tau) \rangle. \quad (4.44)$$

Враховуючи властивість цієї функції:

$$G(-\omega) = e^{-\frac{h\omega}{kT}} G(\omega), \quad (4.45)$$

її можна перетворити таким чином:

$$G(\omega) = \frac{2}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \omega g(\omega), \quad (4.46)$$

де $g(\omega)$ – узагальнений частотний розподіл. Підставляючи (4.43) (4.44), (4.46) в (4.38), знаходимо двічі диференціальний переріз некогерентного розсіяння:

$$\frac{d^2\sigma_i}{d\Omega d\omega} = \frac{2}{3} N b_i^2 \frac{k}{k_0} \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{kT}}} \frac{g(\omega)}{\omega} \kappa^2. \quad (4.47)$$

Отже, на підставі виразу (4.47) за двічі диференціальними перетинами розсіювання, що вимірювались, можна відновити вигляд узагальненого частотного розподілу $g(\omega)$.

Під час обробки експериментальних даних некогерентного розсіювання повільних нейтронів у рідинах отримуємо узагальнений частотний розподіл $g(\beta)$ при граничному переході:

$$g(\beta) = 2 \frac{\varepsilon}{kT} \operatorname{sh} \frac{\varepsilon}{kT} \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{1}{\alpha} S_0(\alpha, \beta), \quad (4.48)$$

де

$$S_0(\alpha, \beta) = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_i \frac{2\pi\hbar k_0}{k b_i^2} e^{\frac{\varepsilon}{2kT}}; \quad (4.49)$$

α, β – безрозмірні величини, що виражаються відповідно через квадрат передачі імпульсу κ^2 і передачу енергії ε при розсіянні нейтронів; $\kappa = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$; \mathbf{k}, \mathbf{k}_0 – хвильові вектори нейтронів до і після розсіювання; $\alpha = \hbar\kappa^2/2MkT$; $\beta = \varepsilon/kT$; M – маса розсіюючого центра; $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon}$ – двічі диференціальний переріз некогерентного розсіяння нейтронів у тілесний кут $d\Omega$.

Існує й інший спосіб експериментального отримання узагальненого частотного розподілу. В [41] показано, що двічі диференціальний переріз непружного розсіяння повільних нейтронів пов'язано з деякою функцією $G(\omega)$ виразом

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\varepsilon} \right)_{\text{НУ}}^{\pm} = \frac{k\kappa^2\hbar}{8\pi k_0\varepsilon} \left(\frac{\exp(\varepsilon/kT)}{1} \right) \frac{G(\omega)}{\exp(\varepsilon/kT) - 1}, \quad (4.50)$$

де “+” і верхні значення в дужках відносяться до перерізу з народженням фонона, а “-” і нижні значення в дужках – до перерізу розсіяння зі знищенням фонона. Для монокристалів функція $G(\omega)$ істотно відмінна від узагальненого частотного розподілу $g(\omega)$ [41]. При зменшенні впорядкованості зразка і переході від монокристала до полікристала або рідини функція $G(\omega)$ виявляється пропорційною $g(\omega)$ в інтервалі переданих енергій, відповідних непружному розсіюванню.

Таким чином, досліджуючи непружне розсіяння повільних нейтронів у рідині, можна отримати частину узагальненого частотного розподілу – узагальнений частотний спектр $G(\omega)$, що описує колективний рух у рідинах (загальмовані обертання і загальмовані трансляції молекул). Низькоенергетичний дифузійний рух молекул рідини, що зумовлює квазіпружне розсіяння повільних нейтронів, не буде відображено в $G(\omega)$.

З метою дослідження колективних рухів молекул у воді і водних розчинах електролітів проведено вимірювання непружного розсіяння повільних нейтронів в H_2O , D_2O , H_2O^{18} і розчинах $\text{NaCl-H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Досліджувана рідина містилася в плоскому контейнері, внутрішні розміри якого 140×100 мм², а товщина – 0,5–0,8 мм. При цьому частка розсіяних нейтронів становила менше 15% падаючих на зразок нейтронів, що дозволяло при розрахунках знехтувати внеском багаторазового розсіювання. Вимірювання виконували при енергії падаючих нейтронів 12,97 МеВ з енергетичним розділенням 0,66 МеВ.

Первинною інформацією в експериментах була залежність числа зареєстрованих нейтронів від номера каналу тимчасового аналізатора для кожної з восьми груп каналів: $N_i = N_i(t)$ ($i = 1 - 8$). Двічі диференціальний переріз розсіяння пов'язаний у даній методиці з первинною інформацією співвідношенням

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{10^{24}}{n} \frac{N(t)\Delta_1(t)\Delta_2(t)}{N_0}, \quad (4.51)$$

де $N(t) = \sum_{i=1}^8 N_i(t)$; n – число ядер зразка в розрахунку на 1 см² поверхні зразка, зверненої до падаючого потоку нейтронів; $\Delta_1(t)$ – поправка, яка враховує розсіювання нейтронів на повітрі та в конструктивних матеріалах, а також ефективність їх реєстрації кожним детектором; $\Delta_2(t)$ – поправка, що враховує перехід від часової до енергетичної шкали; $N(t)$ – число нейтронів, що падають на зразок. Для використаного спектрометра зазначені поправки мають вигляд

$$\Delta_1(t) = \exp(0,0035\sqrt{\varepsilon})/[1 - \exp(-0,0728\sqrt{\varepsilon})],$$

$$\Delta_2(t) = 10,18\varepsilon^{-3/2}. \quad (4.52)$$

Часовий спектр розсіяних нейтронів на зразку наведено на рис. 31. Як видно з рисунка, спектр складається з квазіпружного розсіювання. Відповідно до формули (4.50) для аналізу колективних збуджень в досліджуваному зразку необхідно отримати двічі диференціальний переріз непружного розсіювання. У

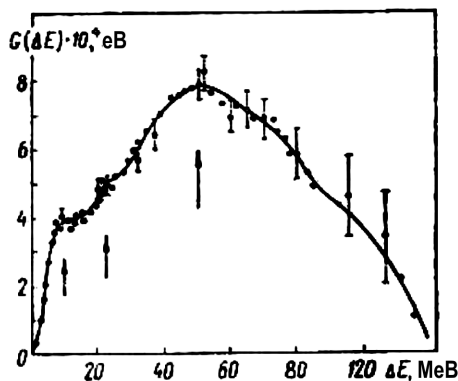


Рис. 31. Часовий спектр (1) розсіяних нейтронів на H_2O при $T = 288$ К. Кут розсіювання $\theta = 70,9^\circ$. Суцільна крива відповідає квазіпружному розсіюванню, штрихова лінія – фон. Непружне розсіювання (n) отримано вирахуванням з повного спектра квазіпружного розсіювання

зв'язку з цим нами проведено віднімання з первинної інформації квазіпружного розсіювання за методикою, описаною в [42]. Формула (4.50) має на увазі можливість експериментальних даних, отриманих як при скиданні енергії нейтроном, так і при придбанні енергії нейтроном у результаті взаємодії зі зразком. Для визначеності обмежимося другим процесом взаємодії падаючого нейтронного потоку з досліджуваною речовиною. Тоді, підставляючи формулу (4.51) у (4.50), отримуємо вираз, що пов'яже узагальнений частотний спектр зі спостережуваною непружною частиною тимчасових спектрів розсіювання нейтронів $N_{HY}(t)$:

$$G(\omega) = \frac{8\pi 10^{24}/k_0 h \omega N_{HY}(t) \Delta_1(t) \Delta_2(t)}{N_0 n k \kappa^2} \left[e^{\frac{h\omega}{kT}} - 1 \right]. \quad (4.53)$$

На рис. 32 наведено узагальнений частотний спектр для D_2O , отриманий у даному експерименті. В узагальненому частотному спектрі D_2O виявляється низькоенергетичний максимум при енергії $\varepsilon_1 = 12$ MeV, $\varepsilon_2 = 23$ MeV і широкий максимум при енергії $\varepsilon_3 = 50$ MeV для D_2O і $\varepsilon_3 = 63$ MeV для H_2O . При цьому низькоенергетичні максимуми зв'язуються нами з загальмованими рухами молекул H_2O і D_2O , а високоенергетичний максимум – з загальмованим обертальним рухом, відповідно, молекул D_2O і H_2O . Збіг в межах похибки експерименту положень двох низькоенергетичних максимумів для D_2O і H_2O вказує на їх належність до трансляційних коливань молекул води, оскільки на відміну від обмежених крутильних коливань різниця в масах D і H для таких рухів практично не позначається.

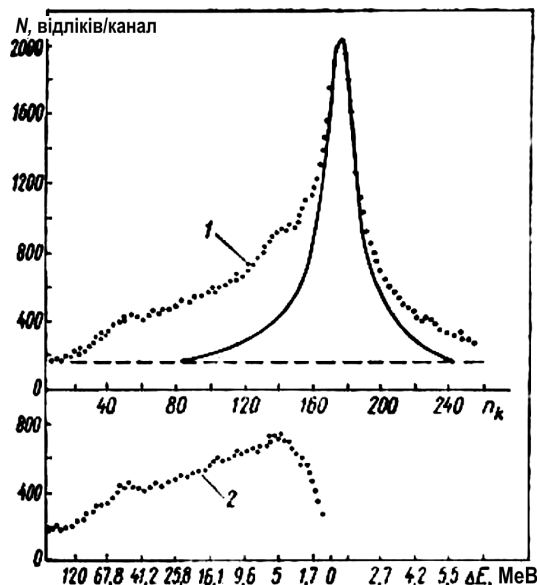


Рис. 32. Узагальнений частотний спектр D_2O при $T = 293$ К

4.2. Автокореляційна функція швидкості протонів молекул води

Однією з актуальних проблем теорії рідкого стану є дослідження динамічних характеристик рідин на мікроскопічному рівні. Відомо, що в рамках теорії лінійної реакції коефіцієнти переносу пов'язані з інтегралами за часом від автокореляційної функції відповідних потоків. Так, для обчислення коефіцієнта дифузії необхідно знати еволюцію автокореляційної функції швидкості. В рамках статистичної фізики найбільш прямим шляхом визначення цієї характеристики є використання методу молекулярної динаміки (див., наприклад, [43]).

Автокореляційна функція швидкостей різних типів руху молекул води досліджувалася методом молекулярної динаміки. Разом з тим необхідно відзначити, що модельні потенціали міжмолекулярної взаємодії, які використовувалися в методах обчислювального експерименту, розроблені в основному для опису термодинамічних і структурних властивостей системи. У зв'язку з цим для перевірки можливості застосування потенціалів, що використовувалися, в розрахунках динамічних характеристик необхідно їх порівняння з даними дослідів. Така інформація може бути отримана з досліджень непружного розсіювання повільних нейтронів у рідинах, у результаті яких може бути відновлено узагальнений частотний розподіл досліджуваної рідини. Тоді автокореляційна функція швидкості протонів, що входять до складу молекули води,

може бути визначена як

$$g(\omega) = \frac{1}{\pi\omega} \text{th} \frac{h\omega}{2kT} \times \int_0^{\infty} d\tau \cos \omega\tau \text{Re}\langle \bar{v}(t)\bar{v}(0) \rangle, \quad (4.54)$$

де $\text{Re}\langle \bar{v}(t)\bar{v}(0) \rangle$ – дійсна частина автокореляційної функції швидкості. У класичному наближенні, яке буде розглядатися в подальшому, вираз (4.54) спрощується:

$$g(\omega) = \int_0^{\infty} \langle \bar{v}(\tau)\bar{v}(0) \rangle \cos \omega\tau d\tau. \quad (4.55)$$

Таким чином, проводячи фур'є-перетворення над узагальненим частотним розподілом $g(\omega)$, знайденим з даних по розсіюванню повільних нейтронів, можна отримати автокореляційну функцію швидкості $\psi(\tau) = \langle v(\tau)v(0) \rangle$.

У випадку, коли розглядаються швидкості руху протона молекули води в системі центра мас молекули, радіус-вектор \mathbf{R} , що задає положення протона, може бути записаний у вигляді

$$\mathbf{R} = \mathbf{R}_c + \mathbf{r}, \quad (4.56)$$

де \mathbf{R}_c – радіус-вектор положення центра мас молекули. Тоді автокореляційна функція швидкості

$$\psi(\tau) = \langle \bar{v}_c(\tau)v_c(0) \rangle + \langle \bar{u}(\tau)\bar{u}(0) \rangle + \langle \bar{v}_c(\tau)u(0) \rangle + \langle \bar{v}_c(0)\bar{u}(\tau) \rangle. \quad (4.57)$$

Отже маємо

$$\Psi(\tau) = f_c(\tau) + \varphi(\tau), \quad (4.58)$$

де $\varphi(\tau) = \langle \bar{u}(\tau)\bar{u}(0) \rangle$ і (0) ; $f_c(\tau) = \langle v_c(\tau)\bar{v}_c(0) \rangle$. Підставляючи (4.58) у (4.55), отримуємо

$$g(\omega) = f_c(\omega) + \varphi(\omega), \quad (4.59)$$

тобто узагальнений частотний розподіл може бути представлено як сума узагальненого частотного спектра рухів молекул відносно центра мас і спектра рухів центрів мас молекул.

Фур'є-перетворення автокореляційної функції швидкості рухів протонів молекули H_2O щодо центра мас, що відбиває коливальні рухи молекул H_2O ,

дає узагальнений частотний спектр, який може бути відновлений з даних по непружному розсіюванню повільних нейтронів. Спектр рухів центрів мас молекул H_2O , що відображає самодифузію молекул, може бути відновлений з даних по квазіпружному розсіюванню повільних нейтронів.

Таким чином, на підставі експериментальних даних по непружному розсіюванню повільних нейтронів можуть бути отримані автокореляційні функції швидкості молекул.

4.3. Кінетичні властивості рідини в обмеженому просторі. Самодифузія молекул рідин у порах

Властивості рідин, що знаходяться в пористих матеріалах (пористе скло, аерогелі, алюмосилікати та ін.) можуть суттєво відрізнятись від аналогічних властивостей в об'ємній фазі. Це пов'язано як з обмеженістю простору за рахунок матеріалу, що формує пори, так і завдяки взаємодії між стінками пор та молекулами рідини. У випадку фазового переходу рідина–пара критична точка адсорбованої в порах рідини зміщується в область нижчих температур та менших густин [44].

Природа взаємодії молекул рідини з поверхнею, утвореною порами, є однаково визначальною як для рівноважних, так і динамічних властивостей рідини. Вивчення структурних властивостей рідини та рідинних систем в порах може в значній мірі пояснити причини зміни динамічних властивостей молекул рідини. У випадку сильного притягання між рідиною та стінками пор виникає ефект змочування, який може привести як до капілярної конденсації, так і до руху молекул вздовж поверхні стінок. Найбільш яскраво такі явища проявляються для води, адсорбованої в порах аерогелю, силікагелях та інших пористих середовищах з гідрофільною поверхнею пор.

Теоретичні дослідження властивостей рідин та рідинних систем в обмеженому просторі однієї пори (сферичної, циліндричної чи пори між двома плоскими поверхнями) набули найбільшого поширення [45]. Значно менше виконано теоретичних досліджень, присвячених властивостям рідини в системі неупорядкованих пор.

Для вивчення залежності коефіцієнта самодифузії рідини від розмірів системи в [46] було проведено експеримент по дослідженню розсіяння теплових нейтронів на воді, яка знаходилась у порах аерогелю. Для експерименту були використані пластинки аерогелю товщиною 1 мм та розмірами 10–15 см², об'єм

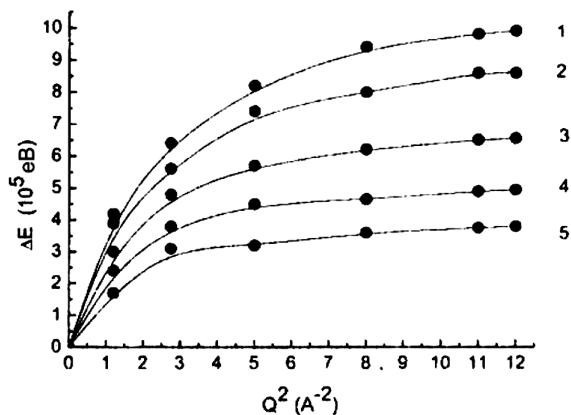


Рис. 33. Залежність енергетичного уширення квазіпружного піка від квадрата хвильового вектора $Q \equiv q^2$ для води у пористому склі з різним розміром пор: 1 – 130; 2 – 111,7; 3 – 88; 4 – 33; 5 – 8 нм

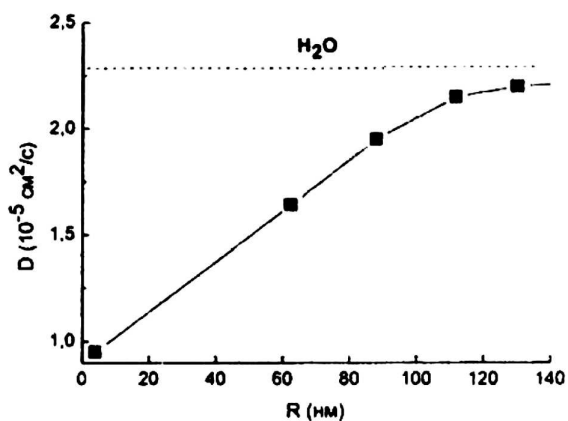


Рис. 34. Залежність коефіцієнта самодифузії молекул води у пористому склі від середнього розміру пор

якого на 50% складався з об'єму пор. Середній розмір пор для різних пластинок аерогелю становив: 4; 8; 33; 62,5; 88; 111,7 та 130 нм. Експеримент виконано на атомному реакторі ВВР-М ІЯД НАН України. Досліджувалось уширення квазіпружного піка розсіювання нейтронів на воді у порах при різних значеннях переданого хвильового вектора $\mathbf{q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$, де \mathbf{k} , \mathbf{k}_0 – хвильові вектори нейтрона до та після розсіювання відповідно. На рис. 33 наведено залежність уширення квазіпружного піка як функції q^2 , де $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, для різних зразків, які відрізняються середніми розмірами пор.

Розраховані із даних квазіпружного розсіювання нейтронів результати для коефіцієнта самодифузії води у порах та часу осілого життя молекул води зображено на рис. 34 та 35.

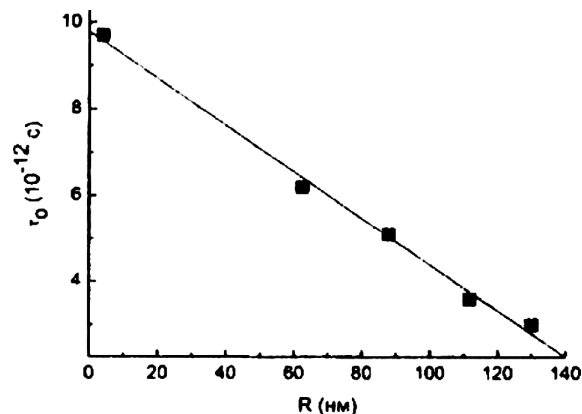


Рис. 35. Залежність часу осілого життя молекул води у пористому склі від середнього розміру пор

Таким чином, нейтронні дослідження самодифузії молекул в обмежених об'ємах показали залежність коефіцієнта самодифузії молекул води у порах від розмірів пор, причому, як було показано, коефіцієнт самодифузії води у порах мінімального (4 нм) розміру зменшується майже у 2,5 раза порівняно з коефіцієнтом самодифузії води у вільному об'ємі. Разом з тим, як видно з рис. 34, при збільшенні розмірів пор аерогелю більше ніж 100 нм значення коефіцієнта самодифузії наближаються до значення коефіцієнта самодифузії у об'ємній фазі води ($\sim 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$).

Зокрема, було з'ясовано, що вивчення ширини квазіпружного піка розсіювання повільних нейтронів у водних суспензіях плазматичних мембран нормальних та патологічних клітин дозволяє створити новий діагностичний метод для раннього виявлення онкологічних новоутворень. В основу цього методу покладена ідея про вплив процесу проліферації (зростання розміру клітин та їх окремих складових, в тому числі плазматичних мембран, в процесі онкологічного переродження) на поведінку коефіцієнта самодифузії D молекул води.

Експериментальними підтвердженнями залежності коефіцієнта самодифузії D від лінійних розмірів мезоскопічних систем (наприклад, товщини H біологічних мембран, радіуса R циліндричних пор тощо) можуть слугувати нейтронні дослідження. Головним результатом цих досліджень є зростання коефіцієнта самодифузії D молекул води у пористому склі зі збільшенням середнього радіуса R пор.

Теоретичні підходи до дифузійних явищ у конденсованих середовищах, які спираються на термодинаміку і статистичну фізику незворотних процесів, дають такий результат для коефіцієнта самодифузії

однокомпонентних рідин (див., наприклад, [44]):

$$D = L_{11}(\partial\mu/\partial\rho)_T, \quad (4.60)$$

де L_{11} – кінетичний коефіцієнт Онзагера, який у лінійному законі для потоку частинок відповідає за прямий дифузійний процес, μ – хімічний потенціал, ρ – густина рідини.

Зауважимо, що існує принциповий тест на справедливість тієї чи іншої теоретичної формули для коефіцієнта самодифузії в конденсованому середовищі, зокрема в рідинній системі. Цей тест ґрунтується на відомому результаті, що в критичній точці коефіцієнт самодифузії стає рівним нулю, якщо не враховуються ефекти просторово-часової дисперсії ($q, \omega \rightarrow 0$).

Умова $D(q, \omega \rightarrow 0) = 0$ ні в якому разі не означає припинення теплового молекулярного руху при досягненні критичного стану – молекули, звичайно, нічого “не знають” про цей стан. Разом з тим, з наближенням до критичних точок і точок фазових переходів 2-го роду повинен різко сповільнитися макроскопічний перенос маси, тепла тощо. Вираз (4.60) задовольняє вказаний тест, оскільки $(\partial\mu/\partial\rho)_T$ є обернене значення ізотермічної стисливості β_T^{-1} рідини, яке за визначенням дорівнює нулю в критичній точці.

4.4. Теорія гравітаційного ефекту та нейтронний метод його дослідження

Далеко від критичної точки *рідина – пара* сприйнятливості системи до зовнішніх факторів мала, тому гравітаційне поле практично не впливає на фізичні властивості системи. При підході ж до критичної точки ізотермічна стисливість прямує до нескінченності, гравітаційні сили породжують розподіл за висотою різних фізичних властивостей речовини, наприклад густини, так званий гравітаційний ефект.

Дослідження гравітаційного ефекту дозволяє знайти $p - V - T$ - або $\mu - \rho - T$ -дані у вузькому інтервалі тисків поблизу їх критичного значення із похибкою, що збігається з абсолютною похибкою сучасних вимірювань тиску. Це особливо важливо в околі критичної точки, де похідна $(\partial\rho/\partial\rho)_T$ настільки мала, що незначні відхилення за прямого вимірювання тиску можуть спричинити істотні помилки у вимірюванні густині або пов’язаних з нею властивостях досліджуваної речовини.

Уперше розрахунок профілю густини за висотою $\rho = \rho(h, T)$ для однокомпонентних речовин у гравітаційному полі був запропонований Ван-дер-Ваальсом, який на основі класичної теорії критичних явищ дістав кубічну форму критичної ізотерми. Подальший

розвиток класичної теорії критичних явищ мав місце в роботах О. Голика, Ю. Шиманського, О. Чалого, О. Альохіна, в яких виявлено висотну та температурну залежність відхилення густини від її критичного значення. Більш послідовний опис гравітаційного ефекту в межах симетричної теорії масштабних перетворень проводився в асимптотичних межах тільки за виділеними термодинамічними напрямками (критична ізотерма, крива співіснування, критична ізохора). Разом із тим більш загальний підхід можливий завдяки використанню параметричного представлення масштабного рівняння стану.

Спроби некласичного опису гравітаційного ефекту, які ґрунтуються на відмові від основного положення теорії Ландау про аналітичність термодинамічного потенціалу та його похідних, були вперше розпочаті в роботах О. Чалого, О. Альохіна, де замість класичного рівняння

$$-\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = at + bv^2$$

використано вираз

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_T = a_1\tau^{-\gamma} + b_1\Delta\rho^{\delta-1}.$$

Враховуючи, що в системі *рідина–пара*, яка перебуває в гравітаційному полі, має місце співвідношення

$$-z = \int_{\rho_c}^{\rho(z)} \left(\frac{\partial\mu}{\partial\rho}\right)_T d\rho = -\Delta\mu, \quad (4.61)$$

де $\Delta\mu = \mu(\rho, T) - \mu(\rho_c, T)$ – безрозмірне відхилення хімічного потенціалу від його значення на критичній ізохорі, $z = \rho_c g h / p_c$ безрозмірна висота, відрахована від рівня максимального градієнта густини, маємо

- в околі критичної ізотерми

$$\Delta\rho(z, \tau) = - \left\{ \left(\frac{\delta|z|}{b_1}\right)^{1/\delta} - \frac{a_1|\tau|^\gamma \text{sign}|\tau|}{\left(\frac{\delta|z|}{b_1}\right)^{\delta-(2/\delta)}} + \dots \right\} \text{sign}z, \quad (4.62)$$

- в околі критичної ізохори

$$\Delta\rho(z, \tau) = -\frac{|z|}{a_1\tau^\gamma} \text{sign}z + \dots, \quad (4.63)$$

- в околі кривої співіснування

$$\rho(z, \tau) = - \left\{ \left(\delta \frac{a_1}{b_1} |\tau|^\gamma \right)^{(1/\delta)-1} + \frac{|z|}{(\delta-1)a_1|\tau|^\gamma} + \dots \right\} \text{sign}z. \quad (4.64)$$

Більш послідовний опис гравітаційного ефекту можна провести у межах теорії масштабних перетворень з використанням асимптотик масштабних функцій $h(x)$, $g(y)$:

- в околі критичної ізотерми

$$\Delta\rho(z, \tau) = - \left(\frac{\delta|z|}{b_1} \right)^{1/\delta} \left[1 - \text{const} \frac{\tau}{|z|^{1/\beta\delta}} + \dots \right] \text{sign}z, \quad (4.65)$$

- в околі критичної ізохори

$$\Delta\rho(z, \tau) = - \frac{|z|}{a_1\tau^\gamma} \left[1 - \text{const} \left(\frac{z}{|\tau|^{\beta\delta}} \right)^2 + \dots \right] \text{sign}z, \quad (4.66)$$

- в околі кривої співіснування

$$\Delta\rho(z, \tau) = -|\tau|^\beta \left[1 + \text{const} \frac{z}{|\tau|^{\beta\delta}} + \dots \right] \text{sign}z. \quad (4.67)$$

У межах симетричної теорії масштабних перетворень (4.65)–(4.67) можна отримати із масштабного рівняння

$$\Delta\rho(z, \tau) = |\tau|^{\beta\delta} \phi(U), \quad (4.68)$$

де $\phi(U)$ – масштабна функція аргументу $U = \frac{z}{|\tau|^{\beta\delta}}$ – з асимптотиками:

$$\phi(U) \begin{cases} U \text{ при } z \ll \tau^{\beta\delta} & \text{критична ізохора,} \\ U^{1/\delta} \text{ при } z \gg \tau^{\beta\delta} & \text{критична ізотерма,} \\ \text{const при } z = 0 & \text{крива співіснування.} \end{cases} \quad (4.69)$$

Такий опис гравітаційного ефекту проводиться в асимптотичних областях тільки за виділеними термодинамічними напрямками (критична ізотерма, крива співіснування, критична ізохора). Більш загальний

підхід можливий завдяки використанню параметричного представлення масштабного рівняння стану.

Інша можливість загального підходу до опису гравітаційного ефекту існує завдяки явному вигляду масштабної функції $h(x)$. У межах ренормгрупового підходу явний вигляд масштабної функції $h(x)$ отримано для ізінгоподібної системи в квадратичному наближенні:

$$h(x) = x + \frac{U}{6} + \frac{\varepsilon}{6} \left[\left(x + \frac{U}{2} \right) \ln \left(\frac{U}{2} + \frac{2x}{U} - \frac{2x^2}{U^2} \right) + AU \right] + \varepsilon^2 \left\{ \frac{1}{144} (2x+3U) \left[\ln^2 \frac{U}{2} + \frac{4x^2}{U^2} + \frac{2x}{U} \ln \frac{U}{2} - \frac{2x^2}{U^2} \ln \frac{U}{2} \right] + \left[\frac{25}{324} \left(x + \frac{U}{2} \right) + \frac{1}{12} AU \right] \ln \left(\frac{U}{2} + \frac{2x}{U} - \frac{2x^2}{U^2} \right) \right\}, \quad (4.70)$$

де $A = -0,847$, $U(\varepsilon) = 16\pi\varepsilon^{2/3}$.

Окремим випадком такого підходу є (6.15) і (6.16). Справді, в околі критичної ізотерми розкладання виразу

$$\ln \left(\frac{U}{2} + \frac{2x}{U} \right)$$

формули (4.70) у ряд за степенями малої величини з урахуванням виразу (4.64) приводить до (4.68). В околі критичної ізохори із масштабного рівняння стану

$$\mu(\rho, T) = \mu(\rho_c, T) + \begin{cases} |\Delta\rho|^\delta h(x) \text{sign} \Delta\rho, \\ |\tau|^{\beta\delta} g(y) \text{sign} \Delta\rho \end{cases}$$

та явного вигляду функції $h(x)$ (4.70), з врахуванням оцінки критичного показника $\gamma = 1 + (\varepsilon/6) + (25\varepsilon^2/324)$ впливає, що

$$\Delta\rho(z, \tau) = - \frac{z}{|\tau|^\gamma} \left[1 - \frac{4}{6\delta} \left(\frac{z}{|\tau|^{\beta\delta}} \right)^{+\gamma-(c/\beta)} \right] \text{sign}z, \quad (4.71)$$

де $c = \frac{\varepsilon}{2} + \left(\frac{A}{2} + \frac{17}{24} \right) \varepsilon^2 + O(\varepsilon)^2$.

При $\varepsilon = 1$ у квадратичному наближенні $\gamma = 1,24$, $\beta = 0,34$, $c = 0,39$. Підстановка цих значень до (4.71) показує, що вона неістотно відрізняється від (4.66) лише показником поправочного доданка.

Дослідження розподілу фізичних властивостей рідинної системи за висотою цікаві тим, що дозволяють простежити їх зміну поблизу критичної точки у вузькому інтервалі тисків, який збігається з абсолютною похибкою вимірювання тиску кращими сучасними манометрами. Це особливо важливо за вимірювань поблизу критичної точки, де похідна $(\partial\rho/\partial p)_T$ настільки мала, що незначні похибки за прямого вимірювання тиску можуть призвести до істотних похибок у густині та пов'язаних з нею властивостях речовини. Наразі відомо, що при $T > T_c$ у замкненій посудині спостерігається плавна зміна густини однокомпонентних речовин за висотою, причому максимальна різниця густини становить 10–25% для посудини висотою ~ 10 см. Разом із тим основна зміна густини відбувається у вузькому шарі $\sim 10^{-1}$ см, тому проведення прецизійних вимірювань профілю густини за висотою прямими методами (наприклад, методом мікроплавків) значною мірою ускладнено. Таким чином, у сучасних експериментах із дослідження критичного стану речовини з урахуванням гравітаційного ефекту використовують різні непрямі методи. Систематичні дослідження такими методами почали проводити одночасно різні вчені, причому згодом найбільшого поширення здобули оптичні, ємнісні, п'єзометричні методи.

Одним з основних оптичних методів дослідження критичного стану є тінювий метод Теплера, що ґрунтується на різній заломлюючій здатності світлового променя в неоднорідному середовищі. За вимірним показником заломлення n можна розрахувати густину середовища ρ за співвідношенням Лорентц–Лоренца:

$$\frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho} = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha, \quad (4.72)$$

де α – поляризованість молекули, M – молярна маса, N_A – число Авогадро.

Рівняння (4.72) отримане для систем з неполярними сферичними молекулами та сталою поляризованістю. Разом із тим, відповідно до сучасних уявлень, рефракцію

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

вважають сталою величиною в однорідному середовищі, де радіус кореляції флуктуацій густини у багато разів менший за довжину хвилі падаючого випромінювання. Справді, у сучасних експериментах виявлено слабку залежність рефракції бензолу від темпера-

тури. Поведінку рефракції у температурному інтервалі $10^{-5} < \tau < 10^{-3}$ остаточно не визначено. Експерименти на аргоні та водні показали наявність слабкої залежності $R = R(\rho)$.

Безпосередньо вимірюваною величиною в методі Теплера є зміщення $\Delta\alpha$ перетину світлового променя з фокальною площиною, викликане проходженням променя крізь неоднорідну речовину. Це зміщення на основі методу Теплера та формули Лорентц–Лоренца може бути пов'язане з градієнтом густини $\partial\rho/\partial z$:

$$\Delta\alpha = \frac{6nMfW}{R(n^2 + 2)} \frac{d\rho}{dz}, \quad (4.73)$$

де f – фокусна відстань оптичної системи, W – товщина зразка.

За даними $\alpha(z, \tau)$ можна знайти значення градієнта густини $(\partial\rho/\partial z)_T$ у будь-якій точці зразка, а потім чисельним інтегруванням визначити профіль густини $\Delta\rho(z, \tau)$. Наявність критичної опалесценції і зростання викривлення траєкторії світлового променя за умови проходження крізь неоднорідне середовище значної товщини дещо ускладнює застосування методу Теплера для дослідження критичного стану речовини. Незважаючи на ці ускладнення, оптичний метод Теплера дозволив уперше вивчити гравітаційний ефект й одержати інформацію про форму кривої співіснування та критичної ізотерми, поведінку стисливості речовини поблизу критичної точки. При цьому нормування експериментальних даних для одержання абсолютних значень вимірюваних фізичних величин можливе завдяки використанню додаткових методів (наприклад, опорних призм).

Іншим оптичним методом дослідження критичного стану є метод молекулярного розсіювання світла, за якого досліджується здатність розсіювання речовини, що характеризується коефіцієнтом розсіювання R або коефіцієнтом екстинції Σ :

$$R = \frac{I_{\theta,\phi}}{I_0 V}, \quad \frac{I}{I_0} = e^{-\Sigma W}, \quad (4.74)$$

де інтенсивності: I_0 – падаючого, $I_{\theta,\phi}$ – розсіяного променів, I – пучка, що пройшов, V – об'єм, що розсіює. Для коефіцієнта розсіювання теорія Релея–Ейнштейна дає вираз

$$R_{RE} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \sin^2 \phi \cdot \rho^2 \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} \right)_T k_B K_T, \quad (4.75)$$

де $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$ – хвильове число; θ, ϕ – кути розсіювання.

У критичній точці стисливість K_T є нескінченно великою, відповідно до рівняння

$$nk_BTK_T = 1 + n \int G(r)dr, \quad (4.76)$$

що приводить до далекодіючого характеру кореляційної функції $G(r)$. У класичній теорії Орнштейна-Церніке за великих відстаней r функція $G(r)$ має вигляд

$$G(r) \sim \frac{1}{2}e^{-rK},$$

де K – обернений радіус кореляції. У цій теорії коефіцієнт розсіювання задають виразом

$$R_{OC} = R_{RE} \left(1 + \frac{k^2}{K^2}\right)^{-1}. \quad (4.77)$$

У межах теорії масштабних перетворень Фішером запропоновано записувати $G(r)$ у вигляді $A \frac{e^{-rK}}{r^{1+\eta}}$. Тоді узагальнення (4.76) дає

$$R_F = R_{RE} \left(1 + \frac{k^2}{K^2}\right)^{-1+(\eta/2)}, \quad (4.78)$$

де для критичного показника кореляційної функції η експериментально отримано значення $\eta = 0,06-0,11$.

Дослідження розсіювання світла поблизу критичної точки *рідина-пара* проводилось у низці робіт: пучок світла проходить у вертикальному напрямку за віссю кювети з досліджуваною речовиною. Температурна залежність розсіювання світла під кутом 90° вивчалась на різних висотах. За такої постановки експерименту до вимірюваної інтенсивності розсіювання слід вносити поправки, що враховуватимуть послаблення світлового потоку та вплив вторинного розсіювання. Ця задача ускладнюється тим, що поблизу критичної точки здатність розсіювання середовища під впливом гравітаційного поля стає неоднаковою за висотою. Розрахунок багатократного розсіювання світла уперше виконав О. Чалий. Вивчення температурної і висотної залежності інтенсивності розсіювання світла дозволяє здобути інформацію, зокрема й про рівняння стану поблизу критичної точки. Виявилось, що цей метод найбільш ефективний при дослідженні ізотермічної стисливості, а також температурної і польової залежності радіуса кореляції флуктуацій густини. Методом розсіювання світла було проведено перевірку гіпотези подібності та досліджено функціональний вигляд асимптоти

$$h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+1}x^{\gamma-2n\beta}, \quad g(y) = \sum_{n=0}^{\infty} b_{n+1}y^{\delta-(\mu/\beta)},$$

$$h(x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_{n+1}x^n, \quad g(y) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{n+1}y^{2n+1},$$

масштабної функції

$$\mu(\rho, T) = \mu(\rho_c, T) + \begin{cases} |\Delta\rho|^\delta h(x) \text{sign}\Delta\rho, \\ |\tau|^{\beta\delta} g(y) \text{sign}\Delta\rho. \end{cases}$$

Виявлено та досліджено лінію екстремумів сприйнятливості за сталих висот, уздовж яких поведінка різних термодинамічних властивостей середовища аналогічна поведінці відповідних властивостей уздовж виділених термодинамічних напрямків.

Ємнісні методи вивчення гравітаційного ефекту ґрунтуються на використанні зв'язку між густиною речовини та її діелектричною проникністю ϵ . Такий зв'язок задається рівнянням Клаузіуса-Мосотті

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi\alpha}{3\rho}. \quad (4.79)$$

Застосування (4.79) для обчислення густини $\rho(z, T)$ за даними за $\epsilon(z, \tau)$ пов'язане із тими самими труднощами, що й застосування рівняння Лорентц-Лоренца в оптичному методі Теплера. Зазвичай, у додаткових експериментах визначається залежність виразу

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \rho$$

від температури та густини далеко від критичної точки. Очікується, що при цьому залежність від густини є слабшою, ніж аналогічна залежність для показника заломлення. Проте поведінку діелектричної проникності при підході до критичної точки достатньо мірою не вивчено. Існують теоретичні оцінки, згідно з якими для неполярних рідин

$$\left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho}\right)_{T \rightarrow T_c}$$

може бути нескінченною величиною.

Вимірювання ємнісним методом дають середнє значення густини досліджуваної речовини у шарі між пластинками конденсатора. Коли відстань між пластинками мала, то застосування набору конденсаторів дозволяє вивчити профіль густини за висотою завдяки одночасному вимірюванню у кількох точках за висотою зразка. Одними з основних труднощів одержання p - ϵ - T -даних є вимірювання тиску p на рівні конденсатора. Для зменшення похибки вимірювання p , пов'язаної з наявністю гідростатичного тиску в капілярі, що з'єднує конденсатор і манометр, як

правило, у подібних експериментах капіляр розміщують горизонтально. Застосування ємнісної методики за низьких температур пов'язане з меншими труднощами, ніж застосування оптичних методів. Тому p - ϵ - T -дані були основним джерелом інформації про критичні явища в ^3He і ^4He . Критичні тиски цих речовин низькі, тому проблеми, пов'язані з деформацією вимірювальних конденсаторів під дією тиску, відсутні. Проте, для речовин із високими критичними тисками такі проблеми істотні. Наприклад, під час вивчення O_2 поблизу критичної точки слід було провести додаткове вивчення впливу тиску на форму конденсаторів.

За деяких визначених умов традиційний п'єзOMETричний метод також можна використати як для безпосереднього отримання p - ϵ - T -даних досліджуваної речовини, так і для вивчення гравітаційного ефекту та його впливу на p - ϵ - T -дані. Звичайно при цьому застосовуються п'єзOMETри сталого об'єму. Основним їх недоліком є відсутність можливості плавної зміни густини досліджуваної речовини, що істотно за детального вивчення околу критичної точки. Цей недолік можна усунути, використовуючи п'єзOMETр постійно-змінного об'єму. Для зменшення впливу гравітаційного ефекту на одержувані значення густини в п'єзOMETричній методиці необхідно використовувати посудини незначної висоти, проте при цьому зростають вимоги до похибки вимірювання об'єму п'єзOMETра. З іншого боку, зменшення висоти робочої комірки повністю не усуває впливу гравітаційного ефекту. Наприклад, за висоти п'єзOMETра 5 мм максимальна зміна густини, зумовлена гравітаційним ефектом, становила 10%. Пов'язані із цим похибки у визначенні густини співіснуючих фаз приводять до зменшення кривизни кривої співіснування. Інший шлях дістати достовірні p - ϵ - T -дані п'єзOMETричним методом – це врахування гравітаційного ефекту розрахунковим шляхом. Проте застосування розрахункового способу врахування гравітаційного ефекту вимагає принаймні знання рівня розташування межі поділу фаз у п'єзOMETрі.

Незважаючи на існування як принципових, так і технічних труднощів застосування різноманітних традиційних методів дослідження критичного стану, за їх допомогою отримано значну інформацію про поведінку речовини поблизу критичної точки *рідина-пара*. Застосування тих чи інших методів, очевидно, оптимальне тільки за умови вивчення певних властивостей речовин та інтервалів зміни термодинамічних параметрів. Наприклад, застосування ємнісного методу виправдане для вивчення критичних станів за низьких температур; оптичного методу Теллера – для

вивчення профілю густини за висотою речовин з неполярних молекул; методу розсіювання світла – для вивчення температурної залежності радіуса кореляції флуктуацій густини; традиційного п'єзOMETричного методу – для отримання p - ϵ - T -даних у більш далекій від критичної точки області термодинамічних параметрів. Існуючі методи дослідження доповнюють, а в деяких випадках – і корегують один з одним. Однак, зважаючи на цілком певні обмеження, існуючі для кожного із традиційних методів, розроблено метод визначення профілю густини за висотою із даних із пропускання крізь зразок теплових нейтронів. Як і будь-який із методів, він має цілком певні можливості, які разом із тим істотно доповнюють описані вище традиційні способи дослідження критичного стану.

Теорію розсіювання нейтронів щільними газами та рідинами було розвинено Ван Ховом, який пов'язав двічі диференціальні перерізи розсіювання повільних нейтронів із просторово-часовими кореляційними функціями. Задавши взаємодію нейтрона з ядром псевдопотенціалом Фермі $U(r) = (2\pi a\hbar^2/m)\delta(r)$, Ван Хов отримав

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{a^2 N}{2\pi\hbar} \frac{K}{K_0} \int \exp \left[i \left(\mathbf{q}\mathbf{r} - \frac{E}{\hbar} t \right) \right] G(\mathbf{r}) d\mathbf{r} dt, \quad (4.80)$$

де σ – переріз розсіювання, Ω – тілесний кут, E – енергія нейтрона, N – кількість розсіювачів, a – довжина розсіювання Фермі, $\mathbf{q} = \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$ – зміна хвильового вектора нейтрона, $G(\mathbf{r}, t)$ – просторово-часова кореляційна функція Ван Хома. У загальному випадку $G(\mathbf{r}, t)$ є комплексною функцією, $\text{Re}[G(\mathbf{r}, t)]$ пов'язана із флуктуаціями густини, тоді як $\text{Im}[G(\mathbf{r}, t)]$ визначає дисипацію локального збурення густини системи. У класичних межах $t \gg \hbar/2k_B T$ функція $G(\mathbf{r}, t)$ має простий зміст функції густини ймовірності; її можна представити у вигляді

$$G(\mathbf{r}, t) = G_d(\mathbf{r}, t) + G_S(\mathbf{r}, t), \quad (4.81)$$

де $G_d(\mathbf{r}, t)$ – парна кореляційна функція, $G_S(\mathbf{r}, t)$ – автокореляційна функція, яка в статичному наближенні ($t = 0$) має вигляд $G_S = \delta(r)$, $G_d = g(r)$. Повний переріз розсіювання можна представити у вигляді суми когерентного та некогерентного перерізів:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega dE} + \frac{d^2\sigma_{\text{noncoh}}}{d\Omega dE}, \quad (4.82)$$

причому

$$\frac{d^2\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega dE} = \frac{\langle a \rangle^2 N}{2\pi\hbar} \frac{K}{K_0} \int \exp \left[i \left(\mathbf{q}\mathbf{r} - \frac{E}{\hbar} t \right) \right] G(r, t) d\mathbf{r} dt,$$

(4.83)

$$\frac{d^2\sigma_{\text{noncoh}}}{d\Omega dE} = \frac{(\langle a^2 \rangle - \langle a \rangle^2)N}{2\pi\hbar} \frac{K}{K_0} \int \exp \left[i \left(\mathbf{qr} - \frac{E}{\hbar} t \right) \right] G_S(r, t) dr dt, \quad (4.84)$$

де дужки $\langle \dots \rangle$ означають усереднення за спіновими станами відповідних частинок. Аналізуючи (4.84), Ван Хов дійшов висновку, що поблизу критичної точки *рідина-пара* не очікується істотних змін $G_S(\mathbf{r}, t)$, отже, і змін $\frac{d^2\sigma_{\text{noncoh}}}{d\Omega dE}$.

Наближення до критичної точки має виявлятися в когерентному перерізі розсіювання у зв'язку із появою кореляції макроскопічних флуктуацій густини. Для когерентного перерізу розсіювання нейтронів Ван Хов дістав вираз

$$\sigma_{\text{coh}} = \frac{\pi \langle a \rangle^{2N}}{(r_0 K_0)^2} \log \left(\frac{4K_0^2}{k_0^2} + 1 \right), \quad (4.85)$$

де r_0 – характерна довжина, яка мало змінюється за зміни густини та температури, $k_0 = R_c^{-1}$ – обернений радіус кореляції, K_0 – хвильове число. Відповідно до (4.85), когерентне розсіювання повільних нейтронів для всіх речовин залежить як від близькості стану до критичного, так і від довжини хвилі падаючих нейтронів. При підході стану речовини до критичного стану когерентний переріз розсіювання зростає, що є аналогом критичної опалесценції світла.

Оскільки когерентний переріз є частиною повного перерізу розсіювання (див. (4.85)), то й його зміна при підході стану речовини до критичного тією чи іншою мірою впливає на повний переріз розсіювання.

Теоретичні дослідження розсіювання нейтронів на флуктуаціях густини, що виникають у системі *рідина-пара* поблизу критичної точки, виконано О. Паташинським і В. Покровським з використанням алгебри флуктуюючих величин. Автори дістали вираз для температурної похідної диференціального когерентного перерізу розсіювання нейтронів

$$\frac{\partial}{\partial \tau} \frac{d\sigma_{\text{coh}}}{d\Omega} = \frac{m^2 g^2 T}{4\pi\hbar^2} \frac{C_V}{1-ab} [-b\tilde{f}_1(\mathbf{q}) + \tilde{f}_2(\mathbf{q})], \quad (4.86)$$

де a, b – константи, що характеризують досліджувану речовину, $\tilde{f}_1(\mathbf{q}) = bq^{-1,5}$, $\tilde{f}_2(\mathbf{q}) \sim q^{-3,5} + q^{-1,5}$. Із (4.86) випливає, що переріз когерентного розсіювання у критичній точці має пік із нескінченною похідною.

Ця сингулярність визначається сингулярною поведінкою теплоємності C_V при підході до критичної точки. Зауважимо, що (4.86) справедлива й для розсіювання світла. При цьому аналогом перерізу розсіювання в оптиці є коефіцієнт екстинції (4.74). Аналіз (4.86) показує, що когерентне розсіювання, на відміну від некогерентного, неізотропне: розсіювання на малі кути значно перевищує розсіювання на значні кути. Цікавою є й залежність перерізу когерентного розсіювання від довжини хвилі нейтрона.

У межах нейтронних досліджень критичного стану можна провести також аналіз спектра розсіювання нейтронів. Розширення квазіпружного піка внаслідок розсіювання теплових нейтронів на досліджуваному зразку дозволяє вивчати поведінку коефіцієнта самодифузії за значень часу спостереження в межах $t \sim 10^{-11}$ с. Наприклад, за допомогою методу берилієвого фільтра перед детектором було вивчено розширення берилієвої границі ($E_{\text{BR}} = 5,2 \cdot 10^{-3}$ еВ) за розсіювання теплових нейтронів у стані поблизу критичної точки *рідина-пара*. Вимірювання вказали на відсутність аномалії у поведінці коефіцієнта самодифузії поблизу критичної точки *рідина-пара* за значень часу спостереження в межах $t \sim 5 \cdot 10^{-12}$ с.

У випадку, коли когерентний переріз розсіювання малий, нейтронний метод можна використати для дослідження гравітаційного ефекту в системі *рідина-пара*. При цьому профіль густини за висотою визначають у результаті вимірювання повного перерізу у геометрії пропускання на різних рівнях зразка.

4.5. Вивчення рівноважних властивостей розчину за допомогою пропускання повільних нейтронів

Останнім часом, завдяки введенню гіпотези ізоморфізму критичних явищ, досягнуто значного прогресу у розумінні фазових переходів у складних об'єктах із великою кількістю незалежних змінних на основі теорії масштабних перетворень, розвиненої для системи з ізольованою критичною точкою. Згідно із гіпотезою ізоморфізму, залежність термодинамічних потенціалів указаних об'єктів від відповідно вибраних ізоморфних змінних повинна мати такий самий функціональний вигляд, як для деякої ідеальної системи. Гіпотеза ізоморфізму критичних явищ прогнозує також відмінність характеру аномальної поведінки термодинамічних потенціалів розчину поблизу критичної точки від характеру аномалій відповідних величин однокомпонентної рідини у випадку, коли термоди-

намічні змінні, що задаються умовами експерименту, не збігаються з ізоморфними змінними розчину.

Перевірка висновків, які випливають із гіпотези ізоморфізму, вимагає спільних експериментальних даних з теплоємності та стисливості, залежності густини розчину від температури та тиску, а також даних про температурну залежність парціальної густини та концентрації компонентів розчину на кривій співіснування *рідина-пара* в околі критичної точки. Наразі існує незначна кількість робіт, присвячених дослідженню концентрації бінарних розчинів на кривій співіснування *рідина-пара* та практично відсутні експериментальні дані про поведінку парціальної густини компонентів бінарних розчинів на цій кривій. Дефіцит указаної експериментальної інформації пов'язаний із труднощами її одержання за допомогою традиційних методів дослідження критичних явищ. У першу чергу, ці труднощі пов'язані з необхідністю врахування гравітаційного ефекту, а також зі створенням ефективного контрасту для спостереження поведінки одного компоненту бінарного розчину на фоні іншого. За відповідного вибору компонентів бінарного розчину задачу дослідження характеру температурної залежності чисельної густини бінарних розчинів, а також парціальної чисельної густини її компоненти, можна вирішити за допомогою пропускання повільних нейтронів.

Поблизу від критичної точки пароутворення бінарних розчинів, внаслідок аномального збільшення стисливості речовини в гравітаційному полі, виникає висотний розподіл густини розчину $\rho = \rho(h, T)$ і парціальної чисельної густини $n_1 = n_1(h, T)$, $n_2 = n_2(h, T)$ компонентів бінарного розчину. Чисельну густину компонентів на кривій співіснування можна одержати в результаті дослідження залежностей $n_1 = n_1(h, T)$, $n_2 = n_2(h, T)$ за різних температур $T < T_c$, де T_c – критична температура розчину.

У методі пропускання повільних нейтронів висотна залежність парціальної числової густини компонентів бінарного розчину за різних температур можна знайти шляхом розв'язання системи рівнянь, кожне з яких відповідає певним етапам нейтронного експерименту

$$\begin{cases} i_0 = i_0^0 \exp \{-\Sigma l\}; \\ i^1 = i_0^1 \exp \{-\bar{N} \sigma_1 x - \Sigma l\}; \\ i^2 = i_0^2 \exp \{-\bar{N}_1 \sigma_1 x - \bar{N}_2 \sigma_2 x - \Sigma l\}; \\ i(h, T) = i_0 \exp \{-\bar{N}_1(h, T) \sigma_1 x - \bar{N}_2(h, T) \sigma_2 x - \Sigma l\}, \end{cases} \quad (4.87)$$

де Σ – макроскопічний переріз взаємодії нейтронів зі стінками зразка товщиною l , а σ_1, σ_2 – перерізи взаємодії нейтронів з молекулами першого та другого компонентів розчину відповідно; x – товщина зразка;

$$i_0^0 = \frac{I_0^0}{M_0^0}, \quad i_0 = \frac{I_0}{M_0}$$

– нормовані на показання монітора M інтенсивності пучка нейтронів до й після контейнера за вимірювань із пустим зразком; i_0^1, i^1 – ті самі величини за вимірювань із зразком, заповненим першим компонентом, рівномірно розподіленим за об'ємом зразка із середньою парціальною числовою густиною \bar{N}_1, i_0^2, i^2 – ті самі величини за вимірювань із бінарною сумішшю при $T > T_c$, коли густина розчину рівномірно розподілена за всім об'ємом зразка; $i_0, i(h, T)$ – ті самі величини, отримані при проходженні через досліджуваний розчин вузького пучка нейтронів на висоті, відрхованій від рівня положення межі поділу фаз. Середні значення числової густини \bar{N}_1 і \bar{N}_2 визначають експериментально за відомими значеннями об'єму зразка V , мас m_1, m_2 компонентів розчину у зразку та пов'язані із середньою густиною розчину у зразку $\bar{\rho}$ (густиною заповнення) виразом

$$\bar{\rho} = \frac{m_1 + m_2}{V} = \frac{1}{N_A} (\bar{N}_1 \mu_1 + N_2 \mu_2), \quad (4.88)$$

де N_A – число Авогадро; μ_1, μ_2 – молекулярні маси компонентів.

Розв'язок системи рівнянь (4.87) має вигляд

$$N(h, T) = \bar{N}_1 \frac{\ln \left[\frac{i(h, T) i_0^0}{i_0^1 i_0^0} \right] + \frac{N_2(h, T)}{N_2} \ln \left[\frac{i^1 i_0^2}{i_0^1 i_0^2} \right]}{\ln \left[\frac{i^1 i_0^0}{i_0^1 i_0^0} \right]}. \quad (4.89)$$

У випадку $\sigma_1 \gg \sigma_2$ (наявний різкий контраст у нейтронних перерізах компонентів розчину) другий доданок чисельника (4.89) є величиною малою, порівняно із першим доданком, оскільки

$$\frac{i^1}{i_0^1} \approx \frac{i^2}{i_0^2}.$$

Тоді метод пропускання повільних нейтронів дозволяє досліджувати висотну залежність парціальної чисельної густини компоненти з великим нейтронним перерізом. Такий випадок можна реалізувати для розчину

$$\text{CO}_2\text{-He}^3 \left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2} \approx 415, \quad \sigma_{\text{He}^3} \approx 5400 \text{ барн}, \right)$$

$$\sigma_{\text{CO}_2} \approx 13 \text{ барн} \Big).$$

Для випадку $\sigma_1 \approx \sigma_2$ у (4.89) другий доданок чисельника не є малою величиною, і його слід враховувати. Для правильного врахування поправочного доданка у (4.89) потрібна постановка допоміжного експерименту, який дозволив би дослідити розподіл густини бінарного розчину за різних температур. При цьому наявність експериментальних даних про чисельну густину розчину $N = N(h, T)$ дозволяє провести обчислення парціальної чисельної густини компоненти з великим нейтронним перерізом, яку неважко дістати з (4.89):

$$N_1(h, T) = \bar{N} \frac{\bar{N}_2 \ln \left[\frac{P(h, T)}{P_0} \right] + N(h, T) \ln \left[\frac{P_1}{P_2} \right]}{\bar{N}_2 \ln \left[\frac{P_1}{P_0} \right] + N_1 \ln \left[\frac{P_1}{P_2} \right]}, \quad (4.90)$$

де P_0 – пропускання пустого контейнера, P_1 – аналогічна величина за вимірювань зі зразком, заповненим рівномірно розподіленим за об'ємом зразка з числовою густиною \bar{N}_1 першим компонентом розчину, P_2 – та сама величина, отримана у вимірюваннях із бінарним розчином при $T \gg T_c$, коли суміш рівномірно розподілена за об'ємом зразка із середньою чисельною густиною (густиною заповнення) $\bar{N} = \bar{N}_1 + \bar{N}_2$.

У випадку $\sigma_1 \approx \sigma_2$ метод пропускання повільних нейтронів не дозволяє дослідити висотний розподіл густини окремих компонентів розчину, проте можна коректно досліджувати висотний розподіл густини всього розчину $N(h, T) = N_1(h, T) + N_2(h, T)$. Існуюча суттєва залежність повного нейтронного перерізу від ізотопного складу речовини робить можливим підбір такої пари компонентів бінарного розчину, для якої у природних умовах $\sigma_1 \cong \sigma_2$, але внаслідок ізотопної заміни $\sigma_1 \gg \sigma_2$. Це відкриває можливість за допомогою методу пропускання повільних нейтронів досліджувати температурну та польову залежність як густини розчину, так і парціальної чисельної густини його компонентів.

5. Моделі іонних каналів, внутрішня поверхня котрих вистелена молекулами води

5.1. Пуассонівська модель переносу іонів в каналах

Питання транспорту іонів, молекул води та інших малих молекул через мембрани і напівпроникні перегородки має велике практичне значення. Ці процеси

широко поширені в природі, дуже важливі в біологічних процесах. Технологічні установки з очищення води, засновані на використанні синтетичних напівпроникних мембран, використовуються для опріснення морської води, обробки стічних вод, знесолення солонуватих вод, для одержання ультрачистої води в медицині, фармакології, електронній промисловості. Технологія очищення води є найбільшою в світі промисловою технологією, однак відсутність добре вивченої теорії проходження іонів через пори мембран і методів визначення залежності їх розподілу в мембранній фазі від величини і властивостей пор, ускладнює науково обґрунтований підхід до вибору матеріалу і конструкції мембран, створення більш ефективних технологій очищення води [43].

Рішення фундаментальних проблем селективності – необхідна умова подальшого розвитку мембранної технології. Ефективне вирішення цих проблем можливе лише при проведенні фундаментальних досліджень на основі різних розділів теоретичної фізики – рівноважної і нерівноважної статистичної фізики, фізичної кінетики, механіки суцільних середовищ, теорії розчинів електролітів і неелектролітів, теорії структури води і граничних шарів води, фізико-хімії полімерів і колоїдної науки. Успіхи технології опріснення зворотним осмосом переважно пов'язані з використанням анізотропних ацетатцелюлозних мембран. Для інтенсифікації зворотноосмотичного опріснення істотно важливо створити мембрани, селективність яких не нижча, ніж у ацетатцелюлозних, але гідродинамічна проникність при цьому значно вища. У зв'язку з цим звертає на себе увагу емпірична залежність, встановлена на основі аналізу характеристик різноманітних мембран: підвищення проникності зазвичай супроводжується зниженням селективності. Підвищення проникності можливо за рахунок збільшення пористості або середнього радіуса пор. Мабуть, значне збільшення пористості (принаймні на основі ацетатцелюлози) при збереженні дуже малого середнього радіуса пор важко, а збільшення середнього радіуса пор неминуче веде до зниження селективності.

Останнє твердження є наслідком малого радіуса дії поверхневих сил, під впливом яких знижується концентрація іонів у поровому розчині, а отже, і в фільтраті. Не виключено тому, що розширення пор в порівнянні з їх середнім розміром в ацетатцелюлозних мембранах, необхідне для підвищення гідродинамічної проникності, неминуче приведе до зниження селективності. У подібній ситуації доцільно дослідити механізм іонної селективності опріснювальних мембран. Тоді на основі пізнаного механізму можна буде

сформулювати більш чіткі рекомендації для синтезу і синтезувати мембрани, більш ефективні в опрісненні. Дослідження механізму зворотного осмосу повинні включати: розробку теорії зворотного осмосу з використанням різних методів теоретичної фізики; спрямований синтез мембран, а також їх модифікування з метою максимального наближення модельних мембран до математичних моделей, що піддається теоретичному аналізу; розробку комплексу експериментальних методів, що дозволяють отримувати однозначну інформацію про механізм іонної селективності і експериментальну перевірку теорій на цій основі.

Кількісна перевірка теорій і встановлення механізму іонної селективності при експериментуванні з існуючими мембранами вкрай утруднені складною геометрією порового простору і відсутністю кількісної інформації про властивості полімеру, що впливають на стан води в мембрані. Основною умовою успішного подолання труднощів, пов'язаних з кількісною перевіркою механізмів іонної селективності, є здійснення синтезу модельних мембран, досить близьких по ряду істотних характеристик математичним моделям мембран, для яких розвивають кількісну теорію селективності.

Одне з основних завдань полягає в отриманні мембран з можливо простішою геометрією порового простору. Відомі шляхи отримання мембран з прямими циліндричними порами малого радіуса, достатнього для забезпечення іонної селективності. Важливо також регулювати концентрацію активних центрів, що впливають на структуру води в порах (наприклад, ОН-групи), і концентрацію йоногенних груп. Цього можна досягти, використовуючи для синтезу полімери з відомою різною концентрацією активних центрів або ж їхнього хімічного щеплення до мембрани.

Модельні системи для вивчення механізмів селективності можуть бути створені на основі динамічних мембран. За допомогою цього методу моделювання можливо отримання однорідної структури мембран як за складом, так і за просторовою будовою та товщиною, а також у можливості регулювання та контролю зарядів і гідрофільних властивостей.

Перенесення іонів і молекул води через канали мембран має фундаментальне значення для живих клітин. Для його опису, зазвичай, використовують моделі іонних каналів, утворених гідратованими макромолекулярними групами. Теоретичні дослідження проходження іонів у вузьких порах важливі для розуміння принципів функціонування біологічних мембран,

процесів передачі нервового імпульсу, електричних та енергетичних процесів всередині клітини, процесів м'язового скорочення і т. ін. Це дуже складний, до кінця невивчений комплекс процесів, що вимагає усього розмаїття теоретичних і експериментальних методів для його дослідження. Відсутність однозначного розуміння природи іонної селективності у великій мірі зумовлено тим, що структура поверхні пор і властивості води поблизу цієї поверхні вивчені недостатньо повно. Тому більшість моделей іонної селективності не враховує в явному вигляді взаємодії між іонами, молекулами води і активними центрами поверхні. Як правило, канал моделюється осцилюючою потенціальною кривою без конкретизації його структурних особливостей. Подібні описи моделей іонних каналів і моделі іонного транспорту, а також обширна бібліографія містяться в роботі [47].

5.2. Побудова моделі іонного каналу, внутрішня поверхня якого вистелена молекулами води. Водна пора атомних розмірів

У дослідженнях транспорту іонів і малих молекул в основному переважає функціональний підхід. Наявний обширний експериментальний матеріал, проте, в даний час не дозволяє побудувати детальну структуру біологічних систем, відповідаючих за транспорт. Одна з найбільш поширених гіпотез припускає, що іонний транспорт в біологічних мембранах здійснюється через специфічні іонні канали, що мають високу вибірковість до певних сортів іонів. Іонні канали виконують дві основні функції: роблять мембрану селективною і керованою електричним полем. Отриманий розмір іонних каналів малий, і транспорт частинок носить однорядний характер. У каналах іони можуть рухатися у частково гідратованому стані. Транспорт іонів у каналах здійснюється швидко, що суперечить дифузійним механізмам іонного транспорту. Так, на проходження каналу іони витрачають близько 10^{-8} с, що дуже близько до періоду обміну молекул води біля іона. Іонні канали мають аномально високу проникність.

У більшості наявних моделей іонної селективності не враховуються в явному вигляді взаємодії між іонами, молекулами води і активними молекулярними групами поверхні каналу. У розрахунках канал, зазвичай, представляють у вигляді набору енергетичних бар'єрів і ям, не маючи на увазі конкретної фізичної картини структурних особливостей каналу, які формують енергетичний профіль. Прийнято вважа-

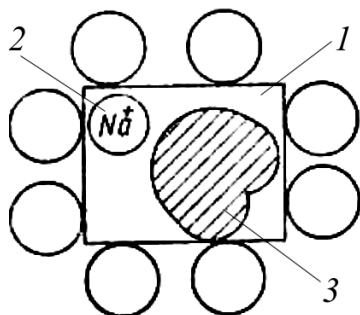


Рис. 36. Гіпотетична модель іонного каналу біологічних мембран (Na-канал). Вхідний отвір пори $1 \sim 3 \times 5 \text{ \AA}$ оточують вісім атомів кисню \bigcirc . Іон Na^+ 2 , який супроводжує молекула води 3 , що створює водневі зв'язки з порою, проходить крізь гіпотетичну пору

ти, що основний внесок в енергетичний бар'єр для проникнення іона в пору пов'язаний з енергією його повної або часткової дегідратації. Величина цього бар'єра може бути зменшена, якщо молекулярні групи, пов'язані з поверхнею пори, можуть заміщати молекули води в гідратній оболонці іона [48].

Описи селективних властивостей мембран також пов'язують з уявленнями про розмір пор, хімічну спорідненість, розмір і гідратацію іонів, координаційні числа гідратації і т. ін.

У біологічних мембранах властивості іонних каналів можуть змінюватися у відповідь на прикладену зовнішню дію, яка може бути, наприклад, електричним полем. Зміни, пов'язані з управлінням проникності каналів для іонів, зазвичай, називають "воротними" [48]. "Воротні" процеси зумовлені переносом заряду, який не є іонним струмом. Запропоновано декілька механізмів цього явища, один з яких пов'язує природу носіїв воротного струму з переносом електронів по мембранним білкам [49, 50]. Дослідження властивостей водних систем [43] показують, що ефект збільшення провідності в капілярних системах порівняно з об'ємною фазою розчину електроліту в значній мірі визначається зростанням протонної провідності поблизу обмежуючих поверхонь. Це пояснюється як утворенням водневих ланцюжків між молекулами води вздовж поверхні, так і збільшенням числа протонів у обмежених шарах. Тому можна вважати, що помітний внесок у воротний струм може вносити процес перенесення протона.

Процес, у результаті якого при положенні електричного поля створюється асиметрія кислотності по обидві сторони мембрани, є стаціонарним. Тому в мембранних шарах за рахунок надлишку іонів по відношенню до об'ємної фази розчину можливе полег-

шення дегідратації іонів, що проходять через канали мембран. У цьому випадку не потрібно вдаватися до введення специфічних молекулярних груп у структуру каналу, відповідальних за зниження бар'єра дегідратації.

Структурна модель іонного каналу з гідрофільними специфічними молекулярними групами, широко обговорювана в літературі [48], показана на рис. 36. Модель являє собою пору атомного масштабу, утворену мембранним білком і містить в даному випадку вісім відкритих заряджених груп атомів O в гирлі пори, яке є селективним центром для проходження іона натрію з однією молекулою води. Недолік такого роду структурних моделей гідрофільних пор полягає насамперед у тому, що вони враховують тільки рівноважні стани, а особливістю іонної проникності є її складні кінетичні характеристики. Крім того, зазначені складні моделі не враховують роль води в цих процесах, хоча відомо, що для біологічних і синтетичних мембран характерні високий вміст води і її висока проникність. Також важливо врахувати, що поблизу поверхні пори гідратована на мембранних білках вода має характеристики, які помітно відрізняються від об'ємних. Для шарів води поблизу поверхні характерно просторове і орієнтаційне впорядкування її молекул. Виникнення осциляцій локальної густини в цій системі призводить до деформації водневих зв'язків, відбувається їх перебудова з утворенням квазідво-мірних структур.

Одним з наслідків зміни структури води в таких шарах є анізотропія її транспортних характеристик. Зміна властивостей води у мембранній фазі справляє визначальний вплив на селективні характеристики мембран, що використовуються для опріснення води методом зворотного осмосу [43].

Під час дослідження кінетичних характеристик іонного транспорту необхідно враховувати внутрішню структуру і нежорсткість молекули води. При вивченні водних розчинів як в об'ємній фазі, так і в капілярних системах вода часто розглядається як безструктурне середовище або середовище, що складається з жорстких молекул. В цьому випадку втрачається важлива інформація про властивості граничних шарів, які при певних умовах мають домінуючий вплив на природу процесів, що протікають в порах (див., наприклад, [43]).

Плазматичні мембрани знаходяться в рідкокристалічному стані і є деяким розчинником. Тому швидкість проникнення в клітку невеликих молекул пропорційна їх розподілу в системі масло-вода. Однак проникність самої води через мембрану аномально

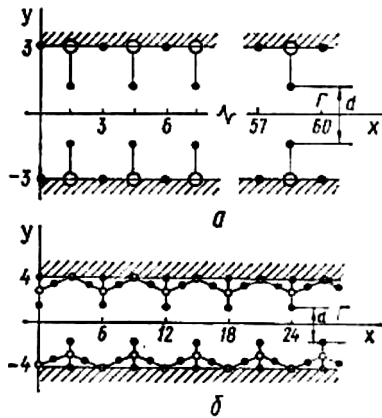


Рис. 37. Будова каналу, утвореного ланцюжками впорядкованих молекул води (а) і ланцюжками поляризованих димерів води (б): d – ширина каналу; Γ – межа каналу; ● – відповідає катіону (іон водню); ○ – відповідає аніону (іон кисню)

висока. Для пояснення цього факту припускають, що в мембрані існують водні пори. Вони утворені спеціальними мембранними білками і заповнені водою [43]. Модель водних пор узгоджується з даними про високий вміст води в плазматичних мембранах (30–50% їх маси). За деякими оцінками, ефективний поперечний розмір пор близько 10 \AA , і займають вони тільки 0,01–0,1% всієї поверхні мембран.

Таким чином, наявні експериментальні дані та зазначені вище міркування дозволяють припустити, що в системах транспорту іонів і малих молекул є пори, утворені білковою молекулою або групою білкових молекул. Внутрішня поверхня пори вистелена структурованою водою. Проникність пори визначається діаметром і динамічними характеристиками вузького каналу у центрі водної пори. Для дослідження транспортних характеристик іонів і молекул води було запропоновано дві моделі водного каналу. В першій моделі канал побудований з упорядкованих молекул води (рис. 37,а), у другій – з упорядкованих поляризованих димерів води (рис. 37,б).

На межах каналів не вводилося додаткових молекулярних груп, відповідальних за воротний механізм. Довжини каналів вибиралися з умови ослаблення взаємного впливу меж. В обох випадках використовувалася двовимірною моделлю каналу, утвореного молекулами води, оскільки якісно правильний опис каналу і його транспортних характеристик можна отримати, обмежуючись двовимірним випадком.

При моделюванні каналів і транспорту частинок через них використовувалася одна з нежорстких моделей молекули води – так звана модель центральних сил [51], яка дозволяє врахувати внутрішні сту-

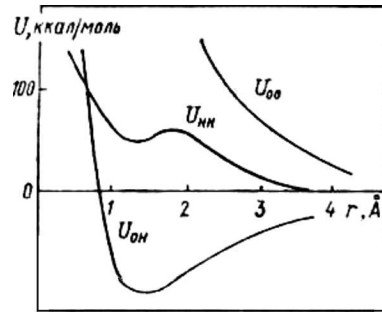


Рис. 38. Потенціальні енергії взаємодії в моделі центральних сил

пені вільності молекул води і здатність молекул води до автодисоціації. У цій моделі молекула води є системою заряджених частинок, що містить два катіони водню H^{+q} , (протони) і аніон кисню O^{-2q} , де $q = -0,33e$, з атом-атомними потенціалами взаємодії:

$$U_{\text{HH}}(r) = \frac{36,135}{r} + \frac{30}{1 + \exp[21,97(r - 2,12)]} - 26,52 \exp[-4,72(r - 1,45)^2], \quad (5.1)$$

$$U_{\text{OH}}(r) = \frac{2,664}{r^{14,97}} - \frac{72,269}{r}, \quad (5.2)$$

$$U_{\text{OO}}(r) = \frac{144,53}{r} + \frac{1,697 \cdot 10^6}{r^{12}} - \frac{4,039 \cdot 10^3}{r^6}, \quad (5.3)$$

де r – відстань між частинками, Å ; $U(r)$ – потенціальна енергія, ккал/моль. На рис. 38 наведено відповідні графіки функцій. Складний вигляд функцій $U_{\text{HH}}(r)$ необхідний для забезпечення нелінійної геометрії молекули води ($\angle \text{НОН} = 104,5^\circ$) і відповідно експериментального значення дипольного моменту молекули води (1,85D).

Зазначені структури каналів моделюють молекули води, адсорбовані на поверхні (активних центрах) мембранного білка (заштрихована область). Частинки, розташовані на поверхні, жорстко закріплені на ній, а решта вільні і взаємодіють одна з одною і з закріпленими частинками згідно з потенціалами (5.1)–(5.3). Рівноважні структури каналів отримували шляхом мінімізації повної потенціальної енергії системи для двох первинних структур, що є двома крайніми випадками розташування практично незмінних ланцюжків молекул води і ланцюжків впорядкованих поляризованих димерів води (див. рис. 37).

Позначення d відповідає ефективному діаметру каналу, який для такої неоднорідної поверхні має в певній мірі умовний характер. Проте транспорт частинок здійснюється через зазначені канали з різними діаметрами і для кожного діаметра проводилася попередня мінімізація структури каналу.

У розрахунку використовували канали з такими діаметрами: 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 і 8,5 Å. Обидві структури каналу мають високу стійкість для всіх діаметрів і не руйнуються у разі сильного електричного поля ($< 10^9$ В/см).

Зазначимо, що структура першого каналу (див. рис. 37, а) є дуже жорсткою, має невелике число внутрішніх ступенів вільності, а величина кутів НОН, близько 90° , пов'язана з характером цієї структури. Структура другого каналу (див. рис. 37, б) значно м'якша, має велике число внутрішніх ступенів вільності, складніше реагує на транспорт частинок через канал.

Особливості побудови цієї структури зумовлені такими міркуваннями. У порах, розміри яких порівняні з ефективним діаметром молекули води, відсутнє екранування активних центрів поверхні пори, тому взаємодія молекул води з поверхнею може робити визначальний вплив на її структурну організацію. При значній взаємодії з активними центрами поверхні повинна відбуватися помітна поляризація димерів води, що узгоджується з експериментальними даними про зростання коефіцієнта дисоціації молекул води поблизу поверхні.

Запропоновані структури каналів для транспорту іонів і молекул води є модельними, проте вони побудовані виходячи з певного набору експериментальних фактів і даних. Слід зазначити, що ці структури каналів стійкі.

5.3. Динаміка проходження частинок у водних порах атомних розмірів

Одним з найбільш перспективних методів розв'язання задач проходження іонів у вузьких порах є метод молекулярної динаміки, який дозволяє зв'язати іонну проникність каналу з його структурою, мікроскопічними властивостями води та водних розчинів в обмежених об'ємах. Метод молекулярної динаміки полягає в чисельному інтегруванні рівнянь руху певної системи частинок із заданими потенціалами взаємодії.

Використовувалися потенціали взаємодії, узяті з моделі центральних сил [51], а для взаємодії іонів з молекулою води вони будувалися у вигляді суми кулонівського внеску та внеску у вигляді короткодію-

чих сил відштовхування, для яких приймалася експоненціальна залежність від відстані:

$$U_{ij}^{\text{OTT}} = A_{ij}e^{-\alpha_{ij}r}, \quad (5.4)$$

де i та j – сорт взаємодіючих частинок; r – відстань між ними. Значення параметрів для іонів взяті з роботи [51], а для визначення перехресних параметрів використовувалися комбінаційні правила:

$$A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}}, \quad \alpha_{ij} = \frac{\alpha_{ii} + \alpha_{jj}}{2}. \quad (5.5)$$

Рівняння руху мали вигляд

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = v_i,$$

$$\frac{\partial v_i}{\partial t} = a_i = \frac{1}{m_i} \nabla \sum_{j \neq i} [U_{\text{HH}}(r) + U_{\text{OH}}(r) +$$

$$+ U_{\text{OO}}(r) + U_{\text{IH}}(r) + U_{\text{IO}}(r)], \quad (5.6)$$

де U_{IH} , U_{IO} – потенціали взаємодії іон–водень та іон–кисень. Рівняння записані в безрозмірних змінних. При чисельному інтегруванні рівнянь руху застосовувалася різницева схема:

$$x_i^{n+1} = x_i^n + \Delta t v_i^n,$$

$$v_i^{n+1} = v_i^n + \Delta t a_i^{n+1}. \quad (5.7)$$

Тут n – номер кроку. Величина кроку за часом $\Delta t = 0,005$ у наведених одиницях.

У ролі транспортованих частинок використовували катіон водню, аніон кисню, катіони Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ і Ca^{2+} , а також аніони F^- , Cl^- , Br^- і I^- . Частинки відрізняються зарядом, масою і діаметром, параметрами відштовхувальної частини потенціалу. Розглядався також транспорт частинок, що мають внутрішні ступені вільності – аніона гідроксиду і молекули води.

Молекулярно-динамічні розрахунки проводилися таким чином. У початковий момент часу водна пора з певним ефективним діаметром перебувала в рівноважній конфігурації. Транспортована частинка розташовувалася на осі x на відстані 10 Å від початку, їй приписувалась швидкість v_0 (або кінетична енергія $W_0 = mv_0^2/2$ уздовж осі. В залежності від початкової швидкості частинки, діаметра каналу та характеристик транспортованих частинок вони можуть пройти

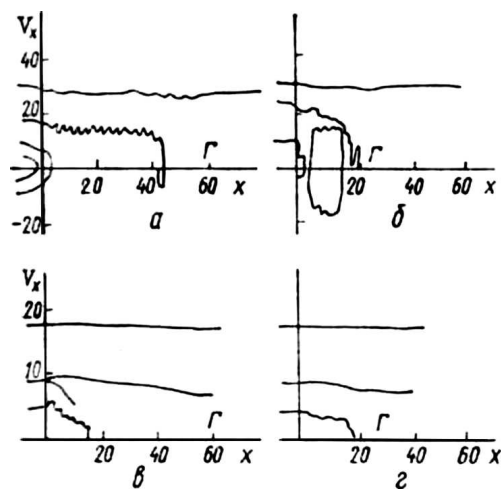


Рис. 39. Вплив каналу на рух катіона водню (а, б) і аніона кисню (в, г) при різних початкових швидкостях: а, в – перший канал, б, г – другий канал

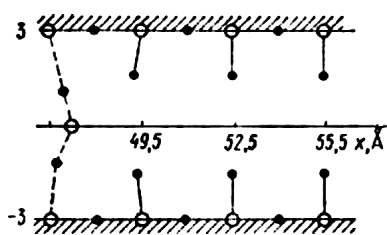


Рис. 40. Конфігурація ділянки першого каналу, в якому відбулося зв'язування аніона кисню

через канал, залишитися в ньому або бути виштовхнутими з нього.

На рис. 39 наведено залежності швидкості катіона і аніона кисню від їх місцезнаходження при різних початкових швидкостях. Як видно, проходження катіонів та аніонів через канал можливо тільки в тому випадку, якщо їх швидкість в початковий момент часу перевищує деяке значення v_0^n (порогове значення кінетичної енергії частинки W_0^n відповідно). При менших значеннях швидкості відбувається зв'язування частинки в каналі. На рис. 40 показано конфігурацію ділянки каналу, в якому відбулося зв'язування аніона кисню. Геометричні характеристики утвореного комплексу близькі до параметрів вільної молекули води.

Як впливає з рис. 39, а, б, для катіона можливо як зв'язування в каналі, так і його повернення з каналу. При цьому на відміну від аніона кисню, по відношенню до якого розглянуті модельні структури каналів володіють спорідненістю, зв'язування катіона відбувається за рахунок передачі його енергії внутрішнім

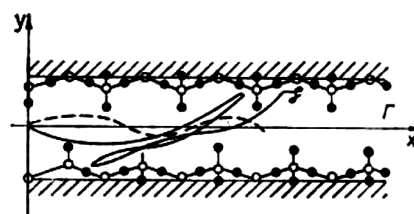


Рис. 41. Відносна кількість кінетичної енергії, віддана катіоном водню (а, б) і аніоном кисню (в, г) каналу, при різних початкових швидкостях: а-г – див. рис. 39

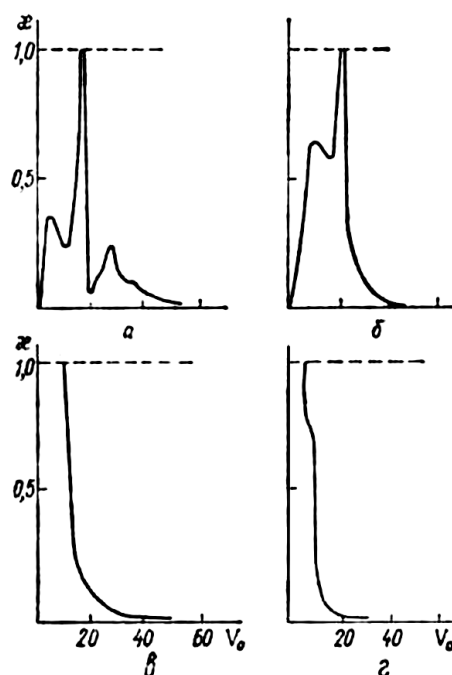


Рис. 42. Траєкторії руху катіона водню (суцільна крива) і аніона кисню (штрихова) по другому каналу

ступенями вільності молекул, що утворюють канал, внаслідок чого він втрачає здатність до подолання потенціальних бар'єрів.

На рис. 41 наведено залежності відносної кінетичної енергії κ , відданої частинкою у канал, від їх початкової швидкості:

$$\kappa = \frac{\Delta W}{W_0}, \tag{5.8}$$

де $\Delta W = W_0 - W_k$; W_k – кінцева кінетична енергія частинок. Зазначимо, що наведені залежності для катіона мають нелінійний, резонансний характер.

На рис. 42 показано траєкторії руху катіона і аніона по другому каналу при фіксованому значенні початкової кінетичної енергії. Як видно, рух аніона носить плавніший характер, що визначається в основно-

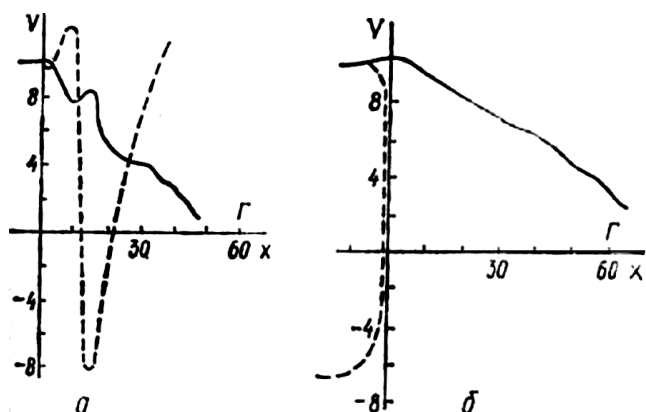


Рис. 43. Вплив першого каналу на рух комплексів аніон-катион (а) і катион-аніон (б): — зміна швидкості аніона; - - - зміна швидкості катіона

му більшою масою аніона кисню порівняно з катионом водню.

Характер руху частинок по першому і другому каналах багато в чому схожий, проте перший канал значно жорсткіший. Це виражається у великій пороговій кінетичній енергії, необхідній для проходження частинок через цей канал. Крім того, канали мають селективні властивості по відношенню до іонів кисню, оскільки для їх проходження через канали потрібна велика кінетична енергія.

Далі досліджувався рух через канали комплексів, які мають внутрішні ступені вільності. В цьому випадку відбувається взаємодія між внутрішніми ступенями вільності каналу та комплексу. Така взаємодія може приводити до зосередження надлишкової кінетичної енергії на деяких ступенях вільності комплексу або каналу, достатньої для розриву відповідних зв'язків і зміни швидкості утворених частинок.

Ефекти дисоціації комплексів спостерігалися вже для найпростіших з них: аніон-катион і катион-аніон при їх русі в першому каналі (рис. 43). Дисоціація комплексу спостерігалася в обох випадках, але для комплексу катион-аніон вона відбувається на початку каналу і визначається в основному бар'єрним ефектом. Для комплексу аніон-катион дисоціація відбувається всередині каналу і визначається більшою мірою взаємодією зв'язку аніон-катион з внутрішніми ступенями вільності каналу. Зазначимо, що ця взаємодія супроводжується спочатку коливаннями з синхронною зміною швидкостей частинок, потім – розпадом комплексу. При цьому важчий аніон гальмується в каналі, а легший катион прискорюється. Поді-

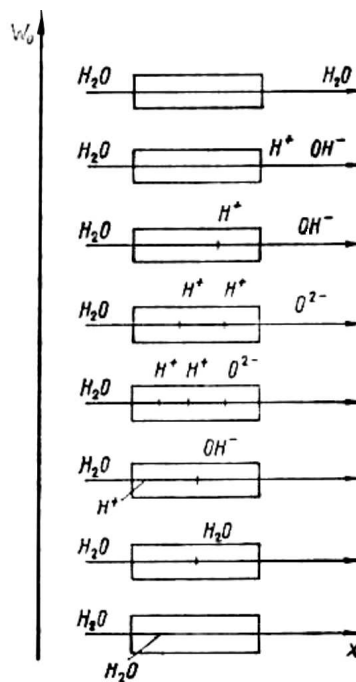


Рис. 44. Зміни динамічних ефектів при транспорті молекул води через канал при зміні W_0

бна картина транспорту цих комплексів спостерігається і в другому каналі.

Транспорт молекул води через водну пору вивчається на м'якішому другому каналі. При цьому довжина каналу 28,5 Å, сам канал містив 20 молекул води. Ефективна ширина каналу змінювалася в невеликих межах так, щоб транспорт частинок носив однорядний характер. На рис. 44 наведена схема зміни динамічних ефектів при транспорті молекули води через канал із зміною початкової кінетичної енергії молекул води.

При великих початкових кінетичних енергіях молекула води проходить через канал не руйнуючись. В цьому випадку збудження внутрішніх ступенів вільності каналу і транспортованої молекули невелике. Зі зниженням початкової кінетичної енергії нижче порогових значень ($W_0 < W_0^n$) починає відбуватися дисоціація молекули води – спочатку при виході з каналу, а потім і в каналі (рис. 45). При цьому збільшується інтенсивність взаємодії молекули води з каналом і відповідно зростає ступінь дисоціації молекули води. У деяких випадках спостерігалось прискорення легкого катіона водню після дисоціації, подібне відбувалося для комплексу аніон-катион (див. рис. 43). При малих початкових енергіях молекула води вбу-

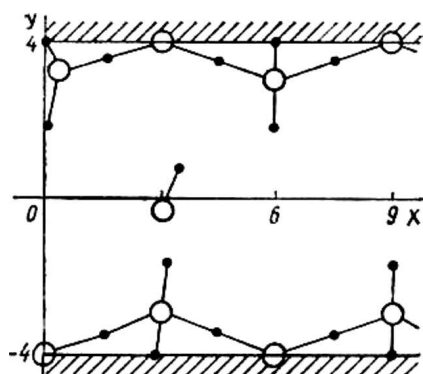


Рис. 45. Дисоціація молекул води в каналі

довується в структуру каналу і намагається утворити водневі зв'язки (рис. 46). У випадку дуже малих енергій молекула води не може подолати потенціального бар'єра під час входження в канал і виштовхується з нього (рис. 47).

Канали з ефективною шириною 2,4 і 3,5 Å (приблизно дорівнює діаметру молекули води) практично непроникні. Молекули води можуть тільки вбудовуватися в початок каналу, але і це складно зробити з геометричних міркувань. Порогові і дисоціативні ефекти, природно, зменшуються зі збільшенням ширини каналу. Для широких каналів (більше 7 Å) транспорт молекул води здійснюється без бар'єрів.

Молекули води при низьких кінетичних енергіях добре вбудовуються в сітку наявних водневих зв'язків. Таким чином, послідовний транспорт декількох молекул води може приводити до закривання широкої водної пори і утворення вузької, мало проникної для молекул води.

Цей висновок підтверджується дослідженнями транспорту димера води. При низьких кінетичних енергіях молекули води вбудовуються в структуру ка-

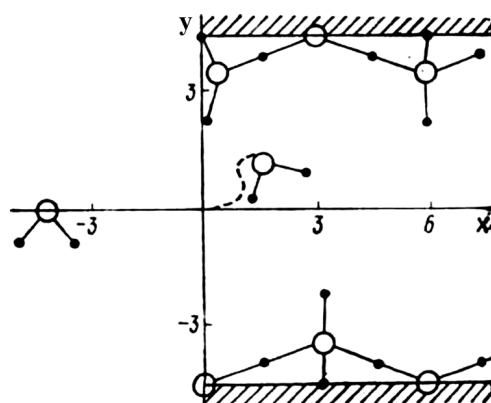


Рис. 46. Вбудовування молекул води в структуру каналу

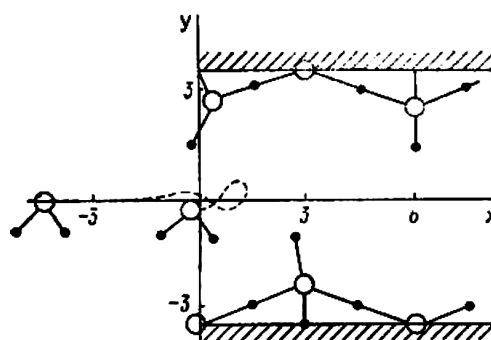


Рис. 47. Виштовхування молекул води з каналу

налу. При підвищенні початкової кінетичної енергії спостерігаються такі ж порогові ефекти, ефекти дисоціації і прискорення частинок, як і для молекули води і аніона гідроксилу. Відмінністю послідовного транспорту є зниження порогової енергії проходження каналу (W_0^n). Подальша молекула немовби підганяє першу. Природно, спостерігалася складніша динаміка транспорту димера в каналі порівняно з однією молекулою води внаслідок більш багатих можливостей взаємодії між ступенями вільності каналу та транспортованого комплексу.

Досліджувалися також транспортні характеристики зазначених вище іонів для другого каналу ($\Gamma = 28,5 \text{ \AA}$) залежно від його ширини. Визначалися порогові кінетичні енергії проходження каналу, траєкторія руху іонів у каналі, динаміка взаємодії їх з внутрішніми ступенями вільності каналу. У табл. 9 наведено результати розрахунків відносної проникності водних пор залежно від їх ширини. Відносна проникність визначалася як відношення порогової енергії для іона Na^+ до порогової енергії для інших іонів при даній ширині каналу:

$$\delta = W_{\text{Na}^+}^n / W_I^n. \quad (5.9)$$

Т а б л и ц я 9. Відносна проникність водних пор

Іон	Ширина каналу, Å				
	3,5	4,5	5,5	6,5	7,5
Li^+	1,17	0,95	0,99	1,44	1,23
Na^+	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
K^+	0,72	0,91	1,58	1,69	0,95
Rb^+	1,07	1,53	1,93	1,88	–
Cs^+	0,76	1,55	1,74	1,81	–
Ca^{2+}	0,26	0,46	0,63	0,51	–
F^-	0,87	1,43	1,88	3,16	–
Cl^-	1,38	1,88	2,36	–	–
Br^-	1,72	2,16	–	–	–
I^-	2,0	1,91	–	–	–
H_2O	0,04	0,03	0,13	4,84	15,1

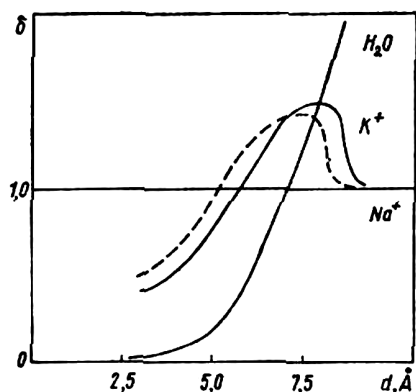


Рис. 48. Відносна проникність H_2O , Na^+ і K^+ залежно від діаметра водної пори

Табл. 9 можна інтерпретувати як ряди проникності для іонів щодо іона Na^+ . Значення більше одиниці відповідають більшій проникності іона порівняно з Na^+ для даної ширини каналу.

Звертають на себе увагу помітні зміни в рядах відносної проникності при зміні ширини каналу. На рис. 48 графічно подано дані табл. 9 для молекули води і для катіонів Na^+ і K^+ . З рисунка випливає, що відбувається обернення проникності пори при зміні її ширини з Na^+ на K^+ . Для каналу меншої довжини (10,5 Å; штрихова крива) спостерігається така сама залежність проникності іона K^+ , проте пороги проникності дещо зменшені. З рисунка видно дуже різка залежність проникності води від ширини пори, що вже зазначалося вище.

Таким чином, розрахунки методом молекулярної динаміки показують, що водні пори атомних розмірів володіють значною селективністю по відношенню до іонів і молекул води. Селективність водних пор залежить від їх структури та діаметра. Встановлено, що проникність водних пор визначається не тільки їх геометричними характеристиками, потенціальними бар'єрами проходження частинок через пори і властивостями самих транспортних частинок, а й значною мірою взаємодією частинок з внутрішніми ступенями вільності молекулярних груп, що утворюють пору. Слід також зазначити, що для розглянутих іонів спостерігається обернення селективності пори при зміні її ширини. Показано, що існують інтервали значень початкової кінетичної енергії, в яких відбувається дисоціація молекул води та водних комплексів при проходженні їх через канали. Виявлений ефект зумовлений взаємодією внутрішніх ступенів вільності каналу і транспортних частинок. Це свід-

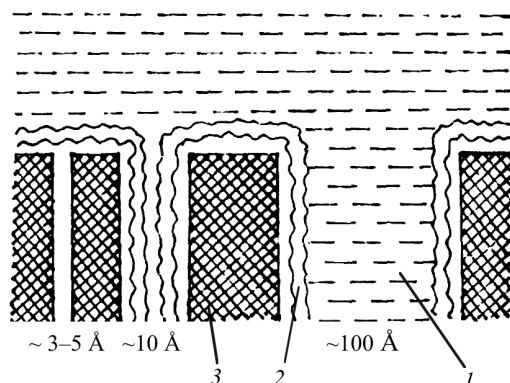


Рис. 49. Кілька типів каналів мембран: 1 – вода в об'ємній фазі, 2 – вода на межі поділу фаз, 3 – мембрана

чить про те, що вузькі пори можуть бути каталізаторами процесу дисоціації. Можна відзначити, крім того, що помітні зміни спостерігаються при послідовному транспорті частинок через канал.

На закінчення зробимо кілька загальних зауважень, що стосуються проходження іонів у мікрокапілярних порах. На рис. 49 наведено схематичний розріз ряду пор. Пунктирними лініями позначена вода в об'ємній фазі. Хвилястими – вода зі зміненими властивостями на межі поділу фаз. Прилегла до поверхні твердого тіла вода набуває особливої структури, від якої, зокрема, залежить знижена розчинна здатність цих шарів, пов'язана також зі зниженою діелектричною проникністю. Це так званий ефект нерозчинного об'єму, властивості якого (з точки зору мікроскопічного підходу) докладно обговорювалися раніше.

Молекулярна динаміка дає свою характеристику гідратації – рухливість молекул. Очевидно, що в об'ємній фазі їх буде більше, ніж у шарі води, що має молекулярну впорядкованість. Якщо іони підходять до пори розміром 3–5 Å, то спрацьовують механізми іонного транспорту, про які говорилося вище. Такі вузькі пори є іонними каналами. Якщо пори близько 10–20 Å, то проходження іонів у таких порах утруднено. Ці пори заповнені водою, яка має нерозчинні властивості. Якщо пори мають розміри близько 100 Å, то тут, з одного боку – ефект води зі зміненими властивостями не є таким суттєвим, з іншого боку – за допомогою обчислювального експерименту вивчення таких великих систем молекул потребує застосування найпотужніших комплексів обчислювальних машин.

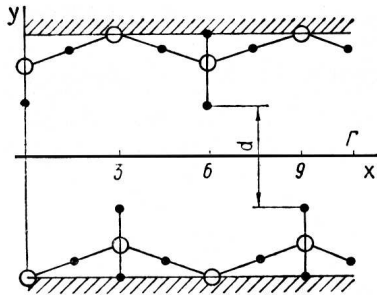


Рис. 50. Структура водної пори довжиною 10,5 Å

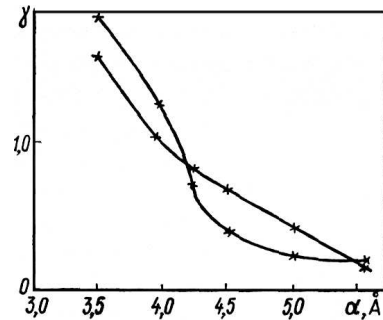
5.4. Вплив електричного поля на селективні характеристики водних пор

Функціональне призначення мембранних транспортних систем – підтримання всередині клітини постійного іонного і водного складів. Асиметрія в розподілі іонів між клітиною і зовнішнім середовищем характерна для більшості тканин. У результаті діяльності транспортних систем концентрація іонів калію всередині клітини більша, ніж у навколишньому середовищі, а іонів натрію, навпаки, менша. Іонні транспортні системи електрогенні, вони переносять не тільки частинки, але і електричний заряд через мембрану, створюючи таким чином мембранний потенціал.

Біоелектричні потенціали, що виникають в живих системах, є показниками функціонального стану будь-яких клітин тварин і рослини. В разі загибелі клітин зникають іонна асиметрія і мембранний потенціал. Абсолютні значення різниці потенціалів по обидва боки мембрани дуже малі – порядку 0,1 В. Однак через дуже малі товщини мембрани виникаючі електричні поля мають напруженість 10^5 В/см. Така різниця потенціалів необхідна для передачі імпульсів по нервових волокнах, для скорочення м'язів і інших фізіологічних процесів. Потенціали, що досягають значень порядку сотень вольт, виникають тільки в спеціальних електричних органах риб.

Крім мембранного потенціалу (потенціалу спокою), електричне поле має істотне значення при формуванні так званого потенціалу дії, який супроводжує хвилю збудження, що біжить у провідних тканинах. Електричне збудження мембран нервових і м'язових клітин супроводжується короткочасним збільшенням проникності мембран, перш за все, для іонів Na^+ і K^+ . Транспорт іонів, що залежить від напруги, здійснюється через мембранні транспортні системи.

Таким чином, мембранна проникність характеризується двома основними властивостями – іонною се-


 Рис. 51. Відносна кінетична енергія проходження каналу для іонів Na^+ і K^+

лективністю і високою чутливістю до зміни електричного поля, вона є однією з найважливіших проблем іонної проникності. Експериментальні дослідження свідчать про те, що іонний канал – це електрокерована транспортна система і що для її функціонування важливі не тільки величина, але і напрямок вектора напруженості електричного поля. Це припускає існування двох можливих механізмів впливу електричного поля: 1) поле діє на транспортовані іони, які потім впливають на канали транспортної системи – мембранні білки, мембранні ліпіди, 2) поле діє на комплекси транспортної системи безпосередньо [48].

Отже, механізми впливу електричного поля на транспортні системи на молекулярному рівні до цього часу повністю не з'ясовані, що пов'язано не тільки з недостатньою вивченістю молекулярної організації транспортних систем, але і з великою складністю біоелектричних процесів. У цьому параграфі представлені результати дослідження методом молекулярної динаміки впливу електричного поля на транспортні характеристики водної пори. Вивчався транспорт іонів натрію і калію через коротку водну пору ($\Gamma = 10,5$ Å) (рис. 50).

Розрахунки транспорту іонів калію і натрію з включенням електричного поля проводились на короткому каналі, утвореному поляризованими димерами води, для зменшення обчислювальної складності розрахунків. Цей канал також має селективні властивості по відношенню до іонів, як і наведені вище канали. Залежності відносної кінетичної енергії проходження короткої водної пори для іонів K^+ і Na^+ при зміні ширини каналу показані на рис. 51. Обернення проникності водної пори з калієвої на натрієву спостерігається для даного водного каналу, ефективний діаметр якого 4,1 Å.

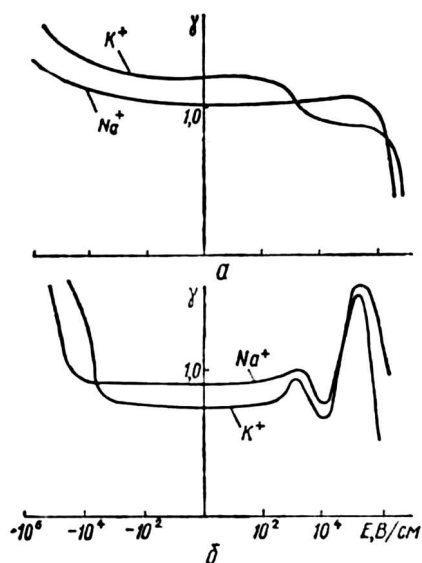


Рис. 52. Залежності відносної кінетичної енергії проходження для іонів Na^+ і K^+ від напруженості електричного поля для каналу: $a - d = 40 \text{ \AA}$; $\delta - 4,2 \text{ \AA}$

Дослідження впливу електричного поля на транспорт іонів проводилися при фіксованому димері каналів діаметром 3,5; 4,0; 4,2; 4,5 \AA . Найбільша чутливість до електричного поля спостерігалася, природно, для каналів, діаметр яких (4,0 і 4,2 \AA) близький до діаметра, за якого канал перетворюється з калієвого на натрієвий. На рис. 51 по осі координат відкладена відносна кінетична енергія проходження каналу:

$$\gamma_I = \frac{W_{0,I}^n}{W_{0,\text{Na}^+}(4,0)}, \quad (5.10)$$

де $W_{0,I}$ – порогова кінетична енергія проходження каналу для іонів; $W_{0,\text{Na}^+}(4,0)$ – порогова енергія іона натрію для каналу діаметром 4,0 \AA . Тут $\gamma_{\text{Na}} = 1,0$.

Відносні кінетичні енергії проходження для іонів у присутності електричного поля в каналах з ефективним діаметром 4,0 і 4,2 \AA наведені на рис. 52. При цьому напруженість електричного поля змінювалася від 10^1 до 10^9 В/см . Електричні поля напруженістю більше 10^8 В/см приводять до сильної деформації і потім до самодисоціації молекули у нежорсткої моделі центральних сил. Змінювалися не тільки величини електричного поля, але й напрямки вектора напруженості. Величина з негативними значеннями відповідає полю, направленому протилежно напрямку осі x . Це поле є гальмуючим для катіонів. Результати розрахунків, наведені на рис. 52, дозволяють припустити, що в полях напруженістю менше 10^3 В/см помітних відхилень у проникності каналів не відбувається. У

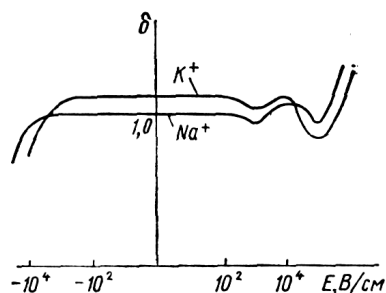


Рис. 53. Залежність відносної проникності каналу діаметром 4,2 \AA від електричного поля

полях з більшою напруженістю каналів значно змінюється проникність іонних каналів. В електричному полі понад 10^4 В/см може відбуватися обернення проникності іонів натрію і калію. Крім того, у цій галузі відповідні криві мають складний немонотонний характер, який визначається, мабуть, характером взаємодії транспортованих катіонів з внутрішніми ступенями вільності каналів.

На рис. 53 наведено залежності відносної проникності каналу діаметром 4,2 \AA від електричного поля (див. рис. 52). Ці графіки відповідають зображеним на рис. 52,б, але вони більш наочно характеризують картину залежності проникності водної пори атомних розмірів від величини і напрямків зовнішнього електричного поля обох іонів, проте проникність підвищується немонотонним чином. Крім того, при цьому може відбуватися обернення проникності каналу. Зворотне електричне поле, яке гальмує катіони, різко зменшує їх проникність (в полях понад 10^4 В/см), при цьому теж може відбуватися обернення проникності каналу.

Таким чином, водні пори атомних розмірів володіють помітною селективністю по відношенню до іонів. Ця селективність може істотно змінитися при накладенні зовнішнього електричного поля. Зовнішнє електричне поле не тільки змінює проникність іонів, а й приводить до обернення проникності.

Складний характер залежностей проникності іонів від діаметра водної пори і величини зовнішнього електричного поля вказує на те, що в основі механізму вибіркової розглянутої модельної системи лежить механізм, відмінний від простого ефекту механічного сита. У розглянутих водних порах є суттєвим ефект взаємодії транспортованих частинок з внутрішніми ступенями вільності молекулярних груп, що утворюють канал. Вплив електричного поля полягає не тільки в безпосередній взаємодії з рухомими зарядженими частинками. Відбувається гальмування внутрі-

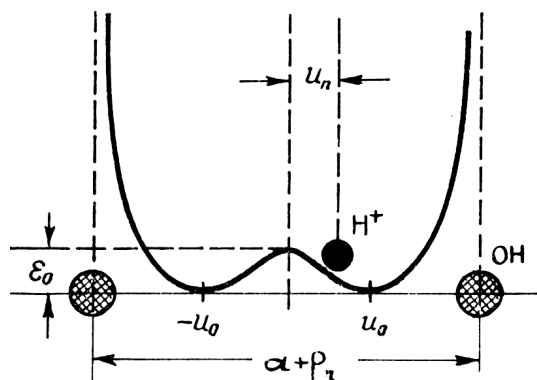


Рис. 54. Потенціальна яма протона у водневому містку між іонами OH^- ; u_0 – зміщення протона; ϵ_0 – висота потенціального бар'єра; u_n – зміщення протона з центрального положення

шніх ступенів вільності молекулярних груп, що утворюють канал, а також зміна жорсткості каналу і деяка зміна його ефективного діаметра.

Отже, модельні водні пори володіють двома основними властивостями мембранної проникності – іонною селективністю і високою чутливістю до зміни електричного поля. Завдяки цьому вони можуть служити гарною моделлю мембранної транспортної системи.

6. Протонна провідність у водних системах

6.1. Перенесення протонів по квазілінійних системах з водневими зв'язками

Експериментально встановлено, що лід, спирти і деякі інші сполуки з водневими зв'язками між молекулами мають підвищену протонну провідність. Наприклад, рухливість протонів у льоду тільки на порядок нижче рухливості електронів у металах. Згідно з сучасним уявленням, рухливість протонів у льоду зумовлена їх перенесенням по водневих зв'язках. Ґратка льоду являє собою суцільну сітку водневих зв'язків, що об'єднує всі молекули в одну гігантську молекулу, яка має в нормальних умовах гексагональну структуру. Під час дослідження процесів переносу протонів у ґратці льоду виділяють одновимірні ланцюжки води, з'єднані водневими зв'язками. Вони називаються нитками Бернала-Фаулера.

Важливою властивістю водневого зв'язку є те, що крива потенціальної енергії протона у водневому “містку” для випадку молекул води і спиртів має вигляд кривої з двома мінімумами, що відповідають двом можливим рівноважним положенням протона u_0 і $-u_0$ (рис. 54).

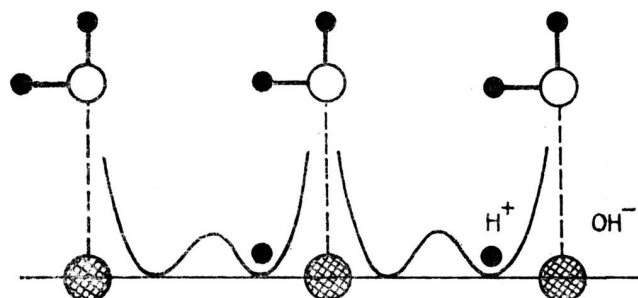


Рис. 55. Схематичне зображення ланцюжка молекул води, створеного водневими зв'язками, і модель одновимірної системи, характеризує положення протонів H^+ у ланцюжку іонів гідроксилів OH^-

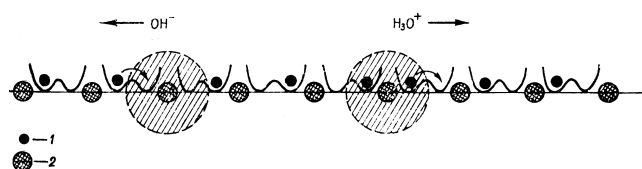
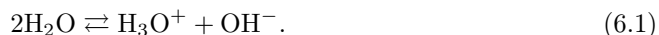


Рис. 56. Модель переміщення гідроксонію H_3O^+ і гідроксилу OH^- в ланцюжку молекул води при зазначених стрілками переміщеннях протонів (1) в потенціальних ямах між гідроксилами (2)

При теоретичному описі ланцюжка молекул води, пов'язаних водневими взаємодіями, використовується одновимірною моделлю іонів гідроксилу OH^- , розташованих на відстані a один від одного, між якими знаходяться іони водню H^+ . Цю модель проілюстровано на рис. 55.

Опис процесу протонної провідності ґрунтується на уявленні про те, що протон може переноситися (рис. 56) уздовж ланцюжка у вигляді іонних дефектів гідроксонію H_3O^+ та іонів гідроксилу OH^- , які утворюються при дисоціації молекули води H_2O внаслідок перенесення одного з її протонів до сусідньої молекули згідно з формулою



Поряд з переміщенням іонних дефектів в ланцюжку можливе переміщення орієнтаційних позитивних D і негативних L дефектів Бьєррума, що утворюються при обертанні молекул води (рис. 57).

У середині ланцюжка іонні (OH^- і H_3O^+) і орієнтаційні (D і L) дефекти можуть утворюватися тільки парами. На кінцях ланцюжка вони можуть виникати по одному. Переміщення протона (іонний дефект H_3O^+), який підійшов до лівого кінця ланцюжка, проілюстровано на рис. 58. Повернення ланцюжка у первинний стан вимагає переміщення орієнтаційно-

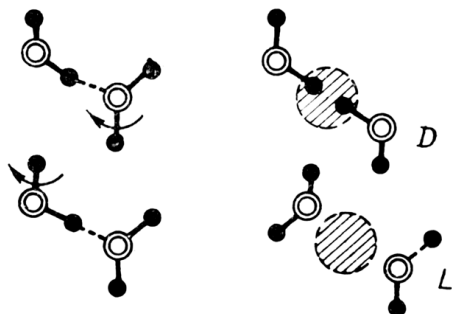


Рис. 57. Створення позитивного (з протоном) D і від'ємного (з відсутнім протоном) L дефекту Бьєррума при повороті одної з молекул води довкола вертикального зв'язку OH

го негативного L дефекту Бьєррума з правого кінця ланцюжка.

Теорію протонної провідності нескінченного ланцюжка молекул води, утримуваних водневими зв'язками, було розвинуто [52] на основі моделі одновимірної нитки Бернала–Фаулера, що являє собою нескінченний ланцюжок молекул води. У такому ланцюжку в утворенні водневих зв'язків беруть участь протони по одному від кожної молекули води, а другий протон, не беручи участі в водневому зв'язку, утримується ковалентним зв'язком з атомом кисню. Цей протон разом з атомом кисню розглядається як єдине ціле – іон гідроксилу OH^- (див. рис. 55).

Отже, ланцюжок молекул води розбивався на дві підсистеми: основну сітку, утворену гідроксильними групами, і протонну підсистему.

У нормальному стані ланцюжка кожен протон, за допомогою якого здійснюється водневий зв'язок, по одну сторону пов'язаний з атомом кисню ковалентним зв'язком, а по іншу – водневим. Після переходу протона через потенціальний бар'єр ковалентний і водневий зв'язки міняються місцями. Таким чином, передбачається, що потенціальна енергія протона, який бере участь у водневому зв'язку, може бути записана у вигляді подвійної симетричної потенціальної ями, зображеної на рис. 54.

Переміщення орієнтаційних дефектів Бьєррума зумовлено поворотом молекул. Такий поворот також пов'язаний з подоланням потенціального бар'єра. Тому теоретичний опис цього ефекту подібний опису переміщення протона в містку водневого зв'язку.

У нормальному стані ланцюжок молекул при розташуванні всіх протонів або в лівих, або в правих потенціальних ямах нейтральний. У цьому випадку молекули утворюють правильну ґратку, в якій позитивний заряд рівномірно розподілений вздовж ланцюжка. При локальному зміщенні протонів з положень

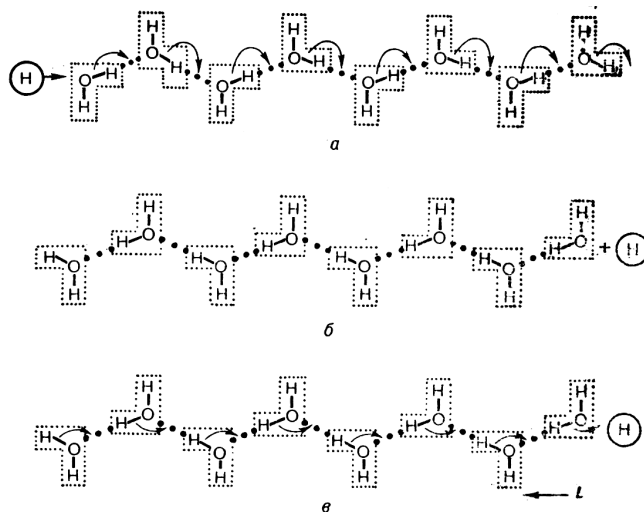


Рис. 58. Схема переміщення протона під впливом електричного поля або градієнта концентрації уздовж ланцюжка молекул води, з'єднаних водневими зв'язками

рівноваги рівномірний розподіл позитивного заряду порушується. У місцях стиснення протонної підсистеми з'являється надлишковий позитивний заряд, а в місцях розрідження – негативний.

Зазвичай, у воді невелика частка молекул (10^{-7}) дисоційована на іони гідроксонію і гідроксилу. Іону гідроксонію відповідає стан, за якого праворуч від деякої групи OH^- протони знаходяться в лівих потенціальних ямах, а зліва – у правих (див. рис. 56). Рух гідроксонію під впливом градієнта концентрації або зовнішнього електричного поля зумовлено послідовним перескоком протона з лівої ями в праву. Іону гідроксилу відповідає стан ланцюжка, за якого зліва від деякої групи OH^- протони знаходяться в лівій потенціальній ямі, а праворуч – у правій.

Під час теоретичного опису руху протона уздовж одновимірного ланцюжка молекул, розглянутого в роботі [52], враховувалося: 1) дія на протон потенціального поля такого вигляду:

$$U(u) = \varepsilon_0(1 - u^2/u_0^2)^2; \quad (6.2)$$

2) взаємодія протонів, зумовлена їх відносним зміщенням у сусідніх потенціальних ямах, яке приводить до колективізації процесу переміщення;

3) взаємодія зсувів протонів зі зміною рівноважних відстаней (a) між іонами гідроксилу.

При врахуванні цих взаємодій переміщення протона в ланцюжку описується системою нелінійних рівнянь (див. роботу [52]). Рішення системи показує, що рух протонів, коли напруженість зовнішнього електричного поля прямує до нуля, відповідає перемі-

щенню з малою сталою швидкістю V зсувів протонів з рівноважних положень. Функції $u(\xi)$, що характеризують зміщення протонів у рухомій системі координат $\xi = (x - Vt)/a$, визначаються через гіперболічні функції

$$u_+(\xi) = u_0 \operatorname{th}(\mu\xi), \quad u_-(\xi) = -u_0 \operatorname{th}(\mu\xi), \quad (6.3)$$

Їх вигляд зображено на рис. 59.

Крива $u_+(\xi)$ відповідає особливому типу солітонів, так званих кінків. Ця крива описує протяжний дефект з надлишковим негативним зарядом. Цей дефект відповідає локальному (заштрихована область) розтягуванню протонної системи.

Крива $u_-(\xi)$ описує протяжний дефект – антикінк – стиснення протонної системи, яке відповідає позитивному заряду.

Перехід протона з лівої потенціальної ями в праву відбувається не стрибком, як умовно зазначено на рис. 56, а поступово на відстані

$$\Delta\xi \approx 1/\mu = a^{-1}u_0c_0(m2\varepsilon_0)^{1/2}, \quad (6.4)$$

де m – маса протона. Таким чином, по ланцюжку переміщуються не гідроксоній і гідроксил, а “розмазані” області стиснення і розрядження середньої густини протонів. Це розмазування – результат колективних (кооперативних) нелінійних взаємодій у системі. Саме це і забезпечує виняткову стійкість відповідних переміщень протонів.

У роботі [52] було показано, що рух областей стиснення і розрядження середньої густини протонів повинно супроводжуватися і переміщенням локальної деформації середніх відстаней між молекулами, тобто локальним зміщенням їх рівноважних положень. Врахування цієї обставини приводить до ефективного зниження висоти потенціального бар'єра ε_0 і, отже, до полегшеного транспорту протонів вздовж квазі-одновимірних ланцюжків молекул води.

Однією із основних проблем у біоенергетиці є питання, як переносяться протони через мембрани клітин, тобто який молекулярний механізм протонної провідності вздовж ланцюжків із водневими зв'язками, або так званих “протонних дротів”. Попри це, водневе сполучення є не тільки всюдишній фізичний процес в живій матерії, а й домінуючий механізм кристалізації багатьох хімічних речовин, таких як кристалічні водневі галогени, імідазол, гідратований сульфат літію тощо. Останніми роками у зв'язку з розвитком нанотехнологій з'явилися теоретичні і експериментальні дослідження упорядкованих “протонних дротів”, що

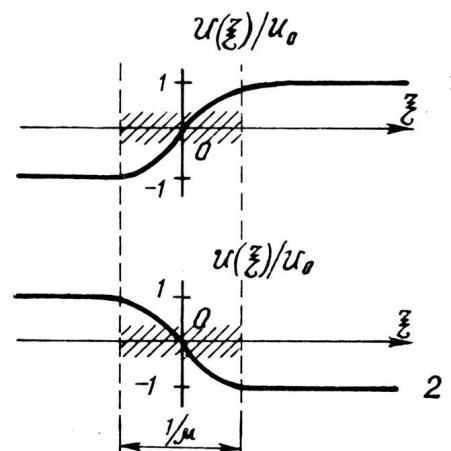


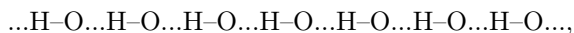
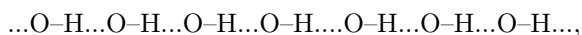
Рис. 59. Залежність зміщень $u(\xi)/u_0$ протонів від координати в одновимірних ланцюгах молекул води. Крива 1 відповідає кінку, крива 2 – антикінку

виникають у вуглецевих нанотрубках, які заповнюються водою. Ці системи є ідеальним об'єктом для дослідження одновимірної протонної провідності.

У роботі [52] запропоновано солітонний механізм переносу протонів у системах із водневим зв'язком. Було вибрано найпростішу нелінійну модель у вигляді нескінченного ланцюжка молекул води, які зв'язані між собою за допомогою водневих зв'язків. Така модель описує одновимірну ґратку водневих містків, що створюються атомами кисню. У кожному водневому містку міститься по одному протону і саме ці протони беруть участь у переносі протонів. При цьому “бокові” протони формують ковалентний зв'язок із деякими гідрофільними радикалами і, звичайно, ці протони не беруть участі у протонному транспорті. В основному стані кожний протон, що міститься у ланцюжку водневих містків (зв'язків), по один бік утворює із іоном кисню (сильніший) ковалентний зв'язок, а по інший бік із другим іоном кисню – (слабший) водневий зв'язок. Схематично ця ситуація може бути зображена як $O-H...O$ або $O...H-O$, де рискою “...” позначено ковалентний зв'язок, а трьома крапками “...” – водневий зв'язок. Тому у роботі [52] було запропоновано моделювати протонний потенціал у водневому містку у вигляді подвійної ями із бар'єром, що лежить посередині цього містка. Тоді протон буде знаходитись у двох основних станах, що вироджені по енергії, і зможе перескакувати через даний бар'єр із однієї ями в іншу. Як частинний випадок, такий двоямний потенціал може моделюватися за допомогою суперпозиції двох парних потенціалів типу Мор-

са, що направлені один навпроти другого з боку іонів кисню.

Ключова ідея роботи [52] полягає в тому, що кооперативність водневого зв'язку (явище, що здавна було підтверджене експериментальними даними, а в останні роки ще й квантово-хімічними розрахунками) моделюється гармонічною взаємодією між протонами, що знаходяться у сусідніх водневих містках. За наявності такої взаємодії ланцюжок може знаходитись у двох вироджених по енергії основних станах:



де всі протони утворюють підґратку із локальним вузловим потенціалом типу фі-чотири ϕ^4 і міжвузловим гармонічним потенціалом. В результаті опис кооперативного руху протонів у системі водневих зв'язків зводиться до дискретної польової моделі із локальним симетричним двоямним потенціалом. При цьому перенос надлишкового протона з одного краю ланцюжка до іншого відбувається не як транспорт індивідуальної частинки, а як рух зарядового дефекту, коли протон перестрибує через бар'єр від однієї молекули води до сусідньої, "штовхаючи" при цьому протон у передньому водневому містку і "тягнути" за собою протон у задньому містку. Завдяки такій кооперативності водневого зв'язку дефект стає протяжним рухливим об'єктом, де енергія активації при перескакуванні протона від одного мінімуму двоямного потенціалу до іншого суттєво зменшується і при достатній силі міжпротонної гармонічної взаємодії зовсім зникає, тобто дефект стає не що іншим як топологічним солітоном. Така солітонна концепція руху іонних дефектів у системах із водневим зв'язком виявилась дуже важливою з фізичної точки зору, оскільки вона автоматично пояснює аномальну протонну провідність на макроскопічній відстані і відкидає попередні уявлення, згідно з якими воднево-зв'язані ланцюжки для ефективного протонного транспорту повинні бути досить короткими і взагалі складатись із кількох молекул води. Солітонний рух протонів спостерігався експериментально в системах із водневим зв'язком, зокрема, групою японських експериментаторів в кристалічній структурі BSQB.4H₂O [53].

Іншим важливим моментом запропонованої в роботі [52] моделі є залежність висоти бар'єра, що знаходиться між двома ямами, від відстані між сусідні-

ми атомами кисню. При зближенні цих атомів бар'єр суттєво знижується, тобто відбувається кореляція рухів протона і сусідніх атомів кисню, що утворюють водневий зв'язок. Показано, що в результаті такої взаємодії протонної і кисневої підґраток цілий (діатомний) ланцюжок описується системою двох зв'язаних нелінійних хвильових рівнянь, які допускають двокомпонентні солітонні розв'язки. Зокрема, в роботах [52, 54] досліджено випадок взаємодії протонної підґратки із оптичними коливаннями іонної підґратки, в той час як в роботах [55, 60–62, 67] розглянуто випадок взаємодії з акустичними коливаннями. У випадку з оптичними коливаннями, при фіксованій швидкості звуку в іонній підґратці, аналітично знайдено в континуальному наближенні двокомпонентні солітонні розв'язки і розвинуто теорію збурень в околі цієї швидкості [52]. Пізніше, в роботі [54] системі хвильових рівнянь (для множини трансляційно-інваріантних розв'язків) було зведено до одного рівняння типу $f = Kf$, де K – інтегральний оператор. Для доведення існування (солітонного) розв'язку даного рівняння було застосовано принцип нерухомої точки, згідно з яким інтегральне рівняння має розв'язки, якщо норма оператора K менша одиниці, тобто оператор K є стискуючим. При цьому було знайдено границі інтервалу, в якому ці розв'язки існують. Було доведено стійкість цих солітонних розв'язків [54] на основі математичної теорії стійкості по Ляпунову. Принциповою особливістю застосованої тут цієї теорії є оцінка близькості між збуреним солітонним розв'язком при заданій його швидкості і множиною усіх (незбурених) трансляційно-інваріантних розв'язків системи.

У випадку взаємодії протонної підґратки із акустичними коливаннями підґратки іонів кисню чи інших галоїдних сполук (які можна назвати просто важкими іонами) [55, 60–62, 67] детально проаналізовано хвильові розв'язки, які також мають вигляд двокомпонентних топологічних солітонів. Протонний потенціал для цього типу моделей було вибрано у вигляді функції від двох змінних u і ρ , де u – зміщення протона від вершини бар'єра, а ρ – відносне зміщення важких іонів, які формують протонний потенціал. Зокрема, одним із найпростіших виразів для протонного потенціалу було вибрано суперпозицію двох потенціалів Морса, що направлені один навпроти другого по лінії, яка з'єднує важкі іони. Цей потенціал має типову біфуркаційну діаграму: за досить великого зближення іонів двоямна топологія потенціалу переходить в однамну. Тому можна іще спростити вираз для протонного потенціалу, а саме вибрати фун-

кцію

$$V(u, \rho) = \varepsilon_0(1 - u^2/u_0^2 + \rho/b)^2,$$

де b – деяка додатна константа, яку можна підібрати таким чином, щоб точки біфуркації подвійного потенціалу Морса і даного потенціалу збігалися б. Тоді солітонні розв'язки можна записати у явному вигляді, із якого випливає існування щільни у спектрі швидкостей солітонів, якщо характерна швидкість протонного звуку менша за швидкість звуку в іонній підґратці (випадок, коли протонна підґратка є більш м'якою, ніж іонна підґратка). Показано, що профілі кінка й антикінка для протонної компоненти є асиметричними функціями, а профіль іонної компоненти має вигляд ями (локалізованого стиснення).

Крім іонних дефектів у ланцюжках молекул води існують ще орієнтаційні дефекти, які також називають дефектами Бьеррума. Ці дефекти теж беруть участь в переносі протонів як комплементарна до переміщення іонних дефектів друга стадія. У роботі [64] запропоновано і досліджено одновимірну однокомпонентну модель, яка є узагальненням моделі синус-Гордона. Вузловий потенціал у цій моделі було вибрано у вигляді

$$V(u; \alpha, \beta) = \frac{2}{1 - \alpha^2} \left(\frac{\cos(u/2) - \alpha}{1 + \alpha\beta - \beta \cos(u/2)} \right),$$

де введено два типи бар'єрів: через один із них відбуваються перескакування протонів від однієї молекули води до сусідньої (коли утворюються іонні дефекти), в той час як через другий бар'єр відбуваються орієнтаційні повороти молекул води, коли одні водневі зв'язки розриваються, а інші утворюються. Тут додатні параметри α і β описують, відповідно, відношення висот бар'єрів і відношення відстаней між мінімумами потенціалу V . У роботі [64] проаналізовано солітонні розв'язки даної моделі і показано, що існують кінки й антикінки двох типів. Один із них описує рух іонних дефектів, а другий – рух дефектів Бьеррума. У частинному випадку, коли $\beta = 0$, дана модель зводиться до хвильового рівняння Гордона із подвійним синусом, а при $\alpha = \beta = 0$ – до звичайного рівняння синус-Гордона.

У роботах [59, 65] досліджено динаміку іонних дефектів за наявності зовнішнього поля і затухання. Показано, що завжди існує виділене значення швидкості солітона (іонного дефекта), при якому солітонний рух стабілізується аналогічно закону Стокса, що описує рух частинки у в'язкій рідині.

У роботі [68] досліджено дискретну однокомпонентну модель для протонного транспорту, де вузловий

потенціал було вибрано у вигляді подвійного потенціалу Морса. Модель містить два характерних параметри: величину міжпротонної (міжвузлової) взаємодії K і ангармонізм потенціалу Морса, що задається параметром його крутизни b і описує випуклий профіль цього потенціалу. При збільшенні цього параметра бар'єр для протонів стає більш плоским, а ями більш вузькими. У випадку, коли b прямує до нуля, подвійний потенціал Морса перетворюється в стандартний потенціал для моделі ϕ^4 , який допускає тільки два типи стаціонарних кінків: один із центром на іоні а другий – із центром на протоні. Показано, що при достатньо великих значеннях b відбувається перемикання стійких станів на нестійкі і навпаки. Так, при зростанні K кінк із центром на іоні, що на початку є стійким, стає нестійким, натомість кінк із центром на протоні стає стійким. За подальшого зростання K все відбувається навпаки, і таке перемикання може мати місце ще кілька разів. У роботі [69] було досліджено двокомпонентну модель з двома видами взаємодії протонної підґратки з іонною підґраткою (акустична і оптична моделі). Перемикання стійкості, отримані для однокомпонентної моделі, залишаються, проте спостерігається асиметрія цих перемикань для кінка і антикінка. Для антикінка вони відбуваються частіше, при цьому може бути ситуація, коли для кінка перемикань стійкості немає, а для антикінка вони є.

6.2. Ефекти температурної залежності протонної проникності у мікрокапілярах

Встановлено, що в тонких шарах, прилеглих до твердих поверхонь, вода набуває фізичних властивостей, що відрізняються від властивостей об'ємної фази [43]. Однак механізм цього явища поки недостатньо ясний. Останнім часом застосовується ряд методів для з'ясування проблеми, пов'язаної зі властивостями граничних шарів води. Так, у [70] в ролі об'єктів дослідження протонної провідності були вибрані одноканальні і багатоканальні наскрізні мікрокапіляри з різних типів скла, що відрізняються хімічним складом. Вибір об'єктів дослідження зумовлений тим, що скляні капіляри мають високу хімічну стійкість, правильну геометричну форму і відносно гладку поверхню стінок каналу. Застосування такої методики дозволяє отримати мікрокапіляри діаметром від 0,05 мкм і більше.

Заготовками для виготовлення мікрокапілярів служили скляні трубки. На серійній установці МЕ-4 для

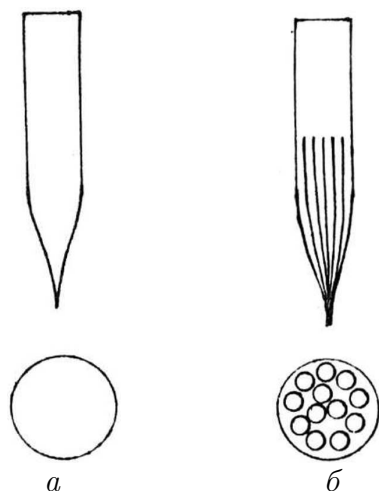


Рис. 60. Одиночний капіляр (а) та капіляр з розвинутою поверхнею (б): вигляд збоку і збільшений розтин

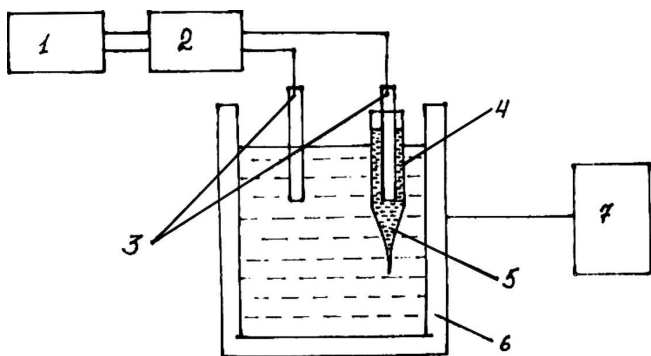


Рис. 61. Установа для вимірювання потенціалу, що виникає на кінчику капіляра: 1 – самописець, 2 – рН-метр типу рН-121, 3 – хлоросрібні електроди, 4 – досліджуваний капіляр, 5 – кінчик капіляра, його робоча частина, 6 – термостатуюча кювета, 7 – термостат

вертикального витягування мікроелектродів з трубок виготовляли одноканальні мікрокапіляри заданого перерізу і довжини (рис. 60,а). Для отримання багатоканальних мікрокапілярів (рис. 60,б) ділянку трубок-заготовок, що підлягає подальшому розігріву і витяжці, заповнювали тонкими волосками або попередньо відтягнутими капілярами. Застосування такої методики дозволяло при відносно великому (як 10 мкм) зовнішньому діаметрі багатоканального капіляра отримати розвинену торцеву поверхню, що відповідає за протонну провідність.

Ефект протонної провідності вимірювали потенціометрично (див. рис. 61).

При потенціометричному методі реєстрації одноканальний або багатоканальний скляний капіляр за-

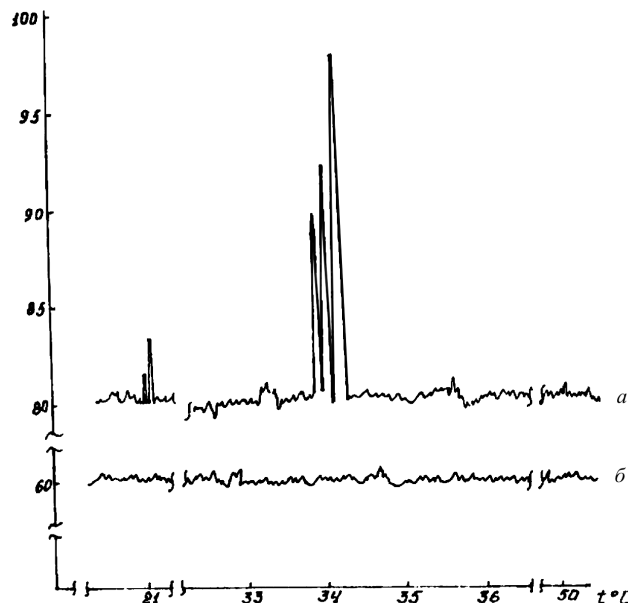


Рис. 62. Зміна потенціалу, що виникає на кінчику капіляра залежно від температури: а – діаметр капіляра менше 0,1 б – діаметр капіляра більше 0,1 мкм

повнювали 0,1 М водним розчином HCl . Кювету заповнювали дистильованою водою, в яку занурювали кінчик досліджуваного капіляра, і щодо хлоросрібного електрода порівняння (+0,201 В), заповненого насиченим розчином KCl , вимірювали різницю потенціалів між кінчиком капіляра і розчином у кюветі. Для вимірювання потенціалу використовували рН-метр типу рН-121 і самописний автоматичний прилад типу КСП-4. Розчин в кюветі нагрівали від 15 °С до 50 °С, після чого охолоджували до вихідної температури. Результати досліджень наведені на рис. 62.

Слід зазначити, що одним з найперших методів з'ясування структури граничних шарів води є вимірювання розклинюючого тиску, який виникає в тонких шарах рідини, обмежених двома поверхнями твердого тіла, в результаті перекриття структурованих граничних шарів. Так, у роботі [71] для тонких шарів між гідрофільними пластинами плавленого кварцу було виявлено виключно аномальну поведінку чистої води. На рис. 63 показано її структурно зумовлений розклинюючий тиск при $h = 5 \cdot 10^{-6}$ см як функцію температури, яка змінюється від 0 до 76 °С. При температурах 15, 32, 45 та 61 °С були виявлені добре виражені точки максимуму. Це явище становить дуже великий інтерес також для біології, оскільки велика кількість процесів у живих тканинах виявляють різкі зміни саме за цих температур. Ці термічні аномалії не мають ще чіткої фізичної інтерпретації і представля-

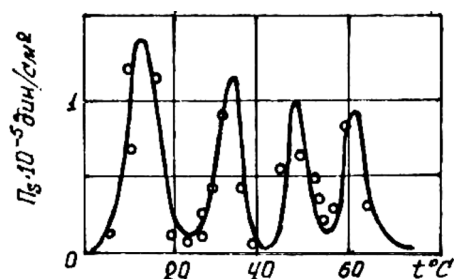


Рис. 63. Розклинюючий тиск у тонких шарах чистої води між гідрофільними кварцовими пластинами залежно від температури ($h = 5 \cdot 10^{-6}$ см)

ються як якісь прояви структурних переходів в граничних шарах рідини.

Зазначимо, що наявність в білках адсорбованої води також приводить до зростання електричної провідності. Величина провідності досягає насичення при більшому вмісті адсорбованої води, ніж це потрібно для створення моношару. Ці дані наведено на рис. 64. Як видно з рис. 64, вплив води на зростання провідності носить неоднаковий характер для різних білків. Протонна провідність стає можливою, коли загальна поверхня, придатна для адсорбції, покрита водою.

Слід також зазначити, що відомі дослідження провідності адсорбованих шарів води. Поверхня, на якій адсорбувалася вода, піддавалася спеціальній обробці з метою виключення провідності домішкових іонів. Незважаючи на те, що результати експериментів трактуються в рамках різних моделей, отримані дані свідчать про таке: реєструвалася провідність, зумовлена протонами; величина провідності істотно залежить від товщини плівки; залежність провідності від температури має немонотонний характер; можливі осциляції величини провідності, причому стаціонарне значення провідності при кімнатній температурі може перевищуватися на кілька порядків; ефекти протонної провідності визначаються структурними особливостями в адсорбованій плівці води, а не активними центрами підкладки.

Таким чином, орієнтований вплив поверхні приводить до утворення переважно у моношарах стійких ланцюжків водневих зв'язків, слугуючих "каналами" протонної провідності. Стан упорядкованих структур молекул води (система орієнтованих ланцюжків) проявляє ефект далекодії, яка може розглядатися як процес міграції енергії, тобто бездисипативної передачі енергії на відстань.

У різних протолітичних реакціях, пов'язаних з перенесенням протонів у розчинах (процесах кислотно-

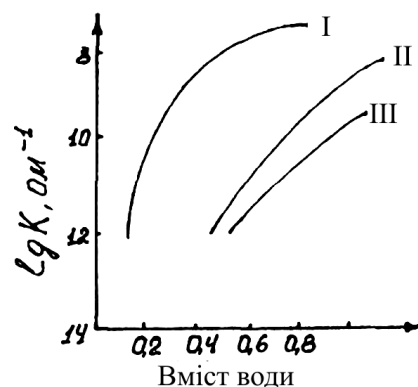


Рис. 64. Адсорбція води і електрична провідність білків. Вміст води виражено числом молей на 100 г білка: I – нейлон, II – кератин, III – желатин

основного каталізу, окислення і відновлення тощо), протони найчастіше переносяться через водневі зв'язки. Зупинимося на одному аспекті теорії водневого зв'язку – на питанні перенесення протона по водневому містку А–Н...В. Перенесення протона по такому містку описується деякою потенціальною енергетичною поверхнею $U(r)$ або (в одновимірному випадку) потенціальною кривою $U(r)$. Розгляд потенціальних кривих перенесення протона дозволяє пояснити природу виключної рухливості надлишкового протона, безпосередньо пов'язану з сильною поляризованістю водневих зв'язків, аномальну провідність протонів.

Звичайно передбачається, що потенціальна крива перенесення протона має, як правило, два мінімуми. Однак питання про кількість мінімумів не вирішено і залежить у кожному конкретному випадку від числа стабільних комплексів у системі, а також від середовища, зокрема зовнішніх полів [42]. Так, було показано, що навіть невеликі електричні поля викликають асиметрію розподілу заряду, тобто поляризацію, а зовнішнє електричне поле може стабілізувати структуру іонної пари $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$.

Результати дослідження впливу магнітного поля на перенесення протона в структурі води [42] дозволяють пояснити низку явищ, пов'язаних з впливом магнітного поля на властивості води.

Загальноприйнято, що протон у водних розчинах існує як іон гідроксонію H_3O^+ і перенесення його по водневому містку описується стрибковим механізмом Гроттгуса, що приводить до аномальної рухливості надлишкового протона. Розглянемо у схемі Гроттгуса одиничну структуру, що відповідає процесу перенесення надлишкового протона в системі $\text{H}_2\text{O} - \text{H} \dots \text{O} - \text{H}$. Тунелювання протона по такому водневому міс-

тку моделюється за допомогою так званих граничних структур протона і відповідній їм локалізації протона в мінімумах потенціальної кривої, розділеної деяким бар'єром. Вплив магнітного поля позначається на кінетиці протонного обміну, що теоретично підтверджується зміною тунельного потоку в напівпровідниках під впливом магнітного поля. У роботах [42, 43] було показано, що тунельний струм зменшується з ростом магнітного поля – швидше в поперечному і повільніше в поздовжньому напрямку, коли магнітне і електричне поле паралельні. У даному випадку включення постійного струму приводить до естафетного механізму, що відповідає схемі Гроттгуса, а поперемінне включення магнітного поля – до ослаблення тунельного переходу.

Зауважимо, що швидкість міграцій протона залежить від середовища, зокрема від типу розчинника. Наприклад, у спиртах швидкість міграції протона на кілька порядків нижча, ніж у воді [42].

Таким чином, магнітне поле зумовлює послаблення тунелювання між іонною парою і димером води, тобто впливає на кінетику протонного обміну.

Як відомо, див., наприклад, [72], змочуваність визначається стабільністю гідратних оболонок. На поверхні води порівняно з об'ємом є достатньо великий відсоток іонів гідроксонію H_3O^+ в іонній парі $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{OH}^-$. Під впливом магнітного поля відбувається стабілізація комплексів іонних пар, а не димерів, що приводить до послаблення водневих зв'язків і зниження стійкості гідратних оболонок і в результаті до погіршення змочуваності водою твердих тіл. Аналогічно можна пояснити збільшення розчинності кисню у воді за наявності магнітного поля. Тут можна припустити, що мова йдеться про утворення комплексу $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2^-$.

Отже, напівкількісна картина впливу магнітного поля на процес перенесення протона по водневих зв'язках дозволяє пояснити зміну електропровідності водних розчинів електролітів під впливом електричного і магнітного полів, а також деякі ефекти, що виникають в результаті впливу магнітного поля на нерівноважні процеси.

Розрахунки властивостей тонких плівок води методом Монте-Карло показують, що для цієї системи характерні як просторове, так і орієнтаційне впорядкування. Поява рідких кристалів в обмеженому об'ємі зумовлено просторовою неоднорідністю. Оскільки накладення зовнішнього поля (магнітного або електричного) приводить до того, що рідина стає неоднорідною, слід очікувати, що водні системи можуть набувати властивостей рідких кристалів не тільки за

рахунок впливу обмежуючих поверхонь, а і при взаємодії із зовнішніми полями. При цьому повинні змінюватися їх фізичні характеристики (наприклад, розчинність, діелектрична проникність) [42, 43].

Дослідження показали зміну фізико-хімічних процесів, що відбуваються у воді після магнітної обробки: прискорення коагуляції – злипання зважених у воді твердих частинок; утворення кристалів солей при випаровуванні не на стінках, а в об'ємі; зміна змочування твердих поверхонь, прискорення і посилення адсорбції тощо. Особливо слід підкреслити характерні особливості магнітної обробки: а) необхідність руху рідини в магнітному полі; б) поліекстремальна залежність ефектів від швидкості води \mathbf{v} і напруженості магнітного поля \mathbf{H} .

Траєкторія руху іонів гідроксилу OH^- і гідроксонію H_3O^+ , які завжди присутні у воді, є циклоїдою. Цей рух можна розкласти на поступальний і обертальний з радіусом, пропорційним $\frac{mv}{eH}$. Іони з однаковими $\frac{mv}{e}$ мають однакові радіуси і напрямок обертання. Оскільки молекули H_2O володіють великим дипольним моментом, то іони OH^- і H_3O^+ , рухаючись з однієї точки, в якій вони виникли при розпаді димера, і обертаючись в одній площині, але в протилежні боки, будуть орієнтувати найближчі молекули H_2O , як би “нанізуючи їх на арку циклоїди”. У результаті відбувається об'єднання молекул, що знаходяться на “гідроксильній” і “гідроксонній” арках, в плоскі кільцеві асоціати за рахунок колективних водневих зв'язків.

У першому випадку іони стійко пов'язані з найближчими молекулами H_2O , у другому при негативній гідратації молекули H_2O поблизу іонів стають більш рухливими, ніж у чистій воді. Гідратація іонів багато в чому визначає їх поведінку в розчині: вона впливає на швидкість пересування іонів, на умови їх взаємного зближення та адсорбції на межах поділу фаз. Чим більша і стійкіша така гідратна “шуба”, тим менша рухливість іонів, тим важче їм зближуватися, адсорбуватися і реагувати. Магнітна обробка змінює гідратацію іонів [72].

При утворенні кільцевих асоціатів з диполів молекул H_2O зменшується загальна кількість вільної води, що зменшує гідратацію поверхні частинок, їх електрокінетичний потенціал і приводить до коагуляції гідрофільних частинок. Для гідрофобних частинок процес коагуляції відбувається інакше. У воді завжди є іони, які не викликають коагуляцію, оскільки полярні молекули H_2O за рахунок орієнтаційної взаємодії утворюють “шубу” навколо іона і не дають йому можливості наблизитися до міцели. Після оброб-

ки умови утворення “шуби” погіршуються, коагулюючі іони наближаються до міцели і беруть участь в іонно-обмінній сорбції з її зовнішньою обкладкою подвійного шару, викликаючи коагуляцію.

Іони з порушеними гідратними оболонками стають масовими центрами кристалізації, що приводить не тільки до істотного прискорення випадання осаду в об’ємі у вигляді шламу, а й до зміни форми та розміру частинок [72]. Випадання осаду в об’ємі зменшує осадження на стінках, починає переважати конкуруючий процес розчинення і розчиняються старі відкладення.

У роботі [72] звертається увага на те, що магнітна обробка чистої води повинна збільшувати швидкість ультразвуку і теплопровідність. Картину поширення можна представити таким чином: швидкість передачі акустичної або теплової енергії молекулою дуже велика, оскільки молекулярні коливання здійснюють “миттєву передачу” будь-якої підведеної енергії у всі частини молекули. Щодо простору між молекулами, то він утворює бар’єр для передачі енергії.

Виниклі кільцеві асоціати пасивні, оскільки вони неполярні, нейтральні та малорухливі через великі розміри і маси. Отже зростає в’язкість, зменшуються діелектрична проникність, хімічна активність обробленої води. Крім того, поява кільцевих асоціатів полегшує перебудову води до впорядкованої льодоподібної структури.

У випадку, коли у воді присутні дисоціюючі солі, положення ускладнюється, оскільки паралельно йдуть процеси як виникнення кільцевих асоціатів, так і руйнування гідратних оболонок іонів. Тому зміна властивостей розчину після обробки повинна залежати від концентрації солей, їх гідратації, температури розчину і вимагає з’ясування в кожному конкретному випадку.

Розрахунки методами обчислювального експерименту показують, що рідку воду в об’ємній фазі можна розглядати як полімерну тривимірну систему, в якій слабкі порівняно з хімічними зв’язками міжмолекулярні водневі зв’язки безупинно перебудовуються внаслідок теплового руху молекул. Уявлення про полімерні структури рідкої води в даний час достатньо обґрунтовано та широко використовується при інтерпретації властивостей води.

Зазначимо, що у водному середовищі ізольований протон перебувати не може, оскільки велика енергія зв’язку його з молекулою H_2O приводить до утворення іона оксонію H_3O^+ . Реакція автодисоціації записується таким чином: $2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$. Іон оксонію є відносно стабільною системою, тому можна

розглядати гідратацію оксонію і гідроксиду OH^- подібно до інших іонів. Ядра атомів Н в оксонію еквівалентні, значить, не можна виділити центр, на якому локалізовано позитивний заряд. В середньому заряд кожного атома Н однаковий, хоча в кожен момент часу можна виділити протон в оксонію. Тому важливою властивістю оксонію є можливість переносу заряду в межах його структури без обертання молекули.

Таким чином, якщо розглядати миттєву структуру організації міжмолекулярних зв’язків у рідкій воді, то перенесення протона може здійснюватися вздовж цієї структури, причому перенос заряду не пов’язаний з перенесенням маси. У результаті слід очікувати великого значення експериментально вимірюваної рухливості протона. Необхідно також відзначити, що перенесення протона повинно стабілізувати структуру міжмолекулярних водневих зв’язків, по яких йде його транспорт.

6.3. Молекулярно-статистичні властивості “сталого” кластера молекул води

Однією зі складних проблем теорії фазових переходів є опис кінетики конденсації. Відомо, що при пересиченні нижче порогового значення ядра нуклеації знижують активаційний бар’єр у роботі створення краплі, що приводить до стабілізації кластерів з числом частинок менше критичного [75]. Малий розмір цього кластера не дозволяє використати для опису його властивостей термодинамічний підхід.

Мас-спектрометричні дослідження показують, що в парах чистої води найстійкіші позитивно заряджені кластери, що містять близько 20 молекул. Часто пропонують модель, у рамках якої цей кластер являє собою правильний додекаедр, утворений молекулами води. Між вершинами додекаедра мігрує іон оксонію, стабільність кластера зумовлена високою рухливістю протона уздовж водневих зв’язків між молекулами води. Аналіз залежності енергії кластера молекул води від його розміру показав [3], що на відміну від нейтральних систем можливе існування стійкого кластера, що містить протон. Цей кластер складається з 21 молекули води, що утворює деформовану тетраедричну структуру.

Розглянемо результати дослідження термодинамічних і структурних характеристик кластера, утвореного 20 молекулами води, методом Монте-Карло [3] на прикладі нейтральної системи, оскільки під впливом протона структура водневих зв’язків між молекулами води істотно не змінюється внаслідок його високої рухливості.

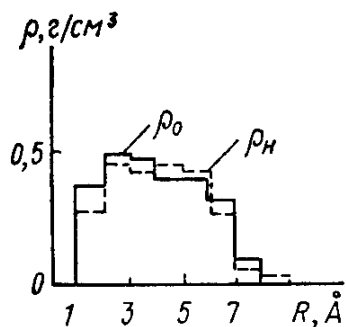


Рис. 65. Локальні густини атомів О і Н в кластері

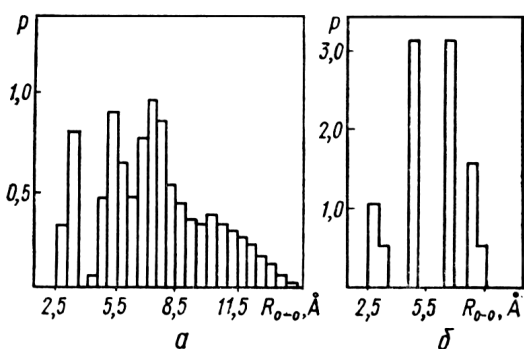


Рис. 66. Розподіл відстаней між атомами О в кластері (а) і додекаедрі (б)

Для опису міжмолекулярної взаємодії було вибрано поляризаційну модель води [3], в рамках якої враховуються багаточастинкові внески. Розрахунок методом Монте-Карло виконувався при $T = 150$ К.

На рис. 65 наведено результати розрахунку функції розподілу локальної густини атомів О і Н щодо центра мас кластера (положення центра мас у процесі розрахунку не фіксувалося). З рисунка випливає, що в центрі кластера знаходиться порожнина, розміри якої дещо менші від ефективного діаметра молекули води. З функції розподілу відстаней між атомами О видно, що кластер являє собою рідку краплю діаметром 1,5 нм (рис. 66). Середня потенціальна енергія однієї молекули в кластері становить 5,82 ккал/моль, розраховане значення середнього дипольного моменту молекули (з урахуванням взаємної поляризованості молекул) дорівнює 2,5D.

Під час аналізу водневих зв'язків між молекулами використовувалися такі критерії. Вважалося, що дві молекули води пов'язані водневим зв'язком в тому випадку, якщо відстань між їх атомами О не перевищує 0,4 нм і кут відхилення водневого зв'язку від лінії, коли атом Н лежить на лінії, що з'єднує атоми О, змінюється в інтервалі від 0 до 45°. Результати

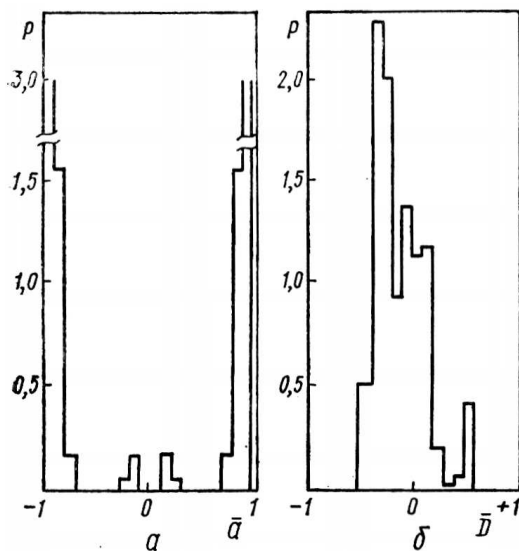


Рис. 67. Густини розподілу ймовірностей для проекції на радіус-вектор одиничних векторів: а – а – нормаль до площини молекули води; б – D – напрямок вздовж осі симетрії молекули

розрахунку показали, що на одну молекулу в кластері доводиться в середньому 2,14 водневих зв'язків. Молекули води в кластері з'єднані за рахунок водневих зв'язків у ланцюжку, при цьому тільки деякі молекули в центрі кластера можуть утворити три водневих зв'язки, стабілізуючи геометричну структуру кластера. Така організація водневих зв'язків сильно відрізняється від об'ємної фази води [43]. Кластер являє собою лінійний полімерний ланцюжок молекул води, згорнутий у клубок.

Аналіз орієнтаційних характеристик молекул води в кластері показав, що в його центральній частині площини молекули води орієнтуються переважно перпендикулярно вектору, спрямованому від центра мас кластера до розглянутої молекули води (рис. 67). В граничному шарі товщиною порядку 0,3 нм площини молекули повернені під деяким кутом до поверхні так, що один атом Н молекули розташований всередині, а інший – ззовні кластера.

Для порівняння було виконано також розрахунок методом Монте-Карло властивостей системи молекул води, центр мас яких розташовується в вершинах правильного додекаедра (рис. 68). Обертальні ступені вільності молекул води залишалися вільними, температура вибиралася такою, як і в попередньому розрахунку. Середні значення дипольного моменту і енергії однієї молекули системи дорівнюють 2,6D і 6,5 ккал/моль. Велика енергія зв'язку в цій системі порівняно з кластером зумовлена виключенням транс-

ляційних ступенів вільності. Кожна молекула води утворює три водневих зв'язки.

З рис. 66 випливає, що кластер молекул води утворює "розміту" додекаедричну структуру. І геометрична модель "сталого" кластера води як спотвореного додекаедра виправдана.

Значний інтерес становить результат впливу зовнішніх полів на властивості водних систем. Дані обчислювального експерименту показують, що полімерна структура води при взаємодії зовнішнього електричного поля не зазнає суттєвих змін до значень напруженості електричного поля $\sim 10^8$ В/см. Мікроскопічна структура кластерів у цьому випадку буде перебудовуватися, оскільки створюється спрямований рух іонів оксонію і гідроксилу, що відхиляє їх транспорт вздовж меж кластерів. Зміна структури кластерів викличе зміну реакційної здатності води, що спричинить зміну її складу.

Якщо вода рухається через магнітні полюси, то на іони оксонію і гідроксилу діє сила Лоренца та їх відхилення, як і у випадку електричного поля, приведе до зміни мікрокластерної структури. Внаслідок цього відбудеться зміна складу води (для одних речовин розчинність знижується, для інших підвищується).

Наприклад, як видно з результатів роботи [72], "намагнічування" води приводить до деяких змін її фізичних властивостей. При цьому нейтральна вода стає більш лужною. Можливо, причиною є зміна іонізаційної константи води при дії магнітного поля, що полягає в зменшенні концентрації іонів H_3O^+ .

Вода характеризується не тільки тривимірною полімерною структурою, а й мікрокластерами, стабілізація яких досягається за рахунок транспорту протона за механізмом солітонного типу. Відмінність властивостей води від більшості рідин зумовлено перебудовою структури мікрокластерів під впливом зовнішніх дій.

Зазвичай вважається, що молекули H_2O володіють дипольним моментом і дуже слабким діамagnetизмом. Їх властивості можуть змінюватися при взаємодії електричного поля, але практично нечутливі до магнітного поля. Розрахунки показують, що електричні поля 10^8 В/см не можуть змінити полімерної структури води. У той самий час електричні та магнітні поля (при взаємодії на рухомий зразок) можуть впливати на рух протонів, змінюючи їх поляризуючу дію на мікрокластери. Зі зміною в цьому випадку реакційної здатності води змінюється і її склад.

Найбільш чистою за складом вода може бути отримана у вигляді мікрокрапель при їх конденсації на іонах протона і гідроксилу. Характерна особливість

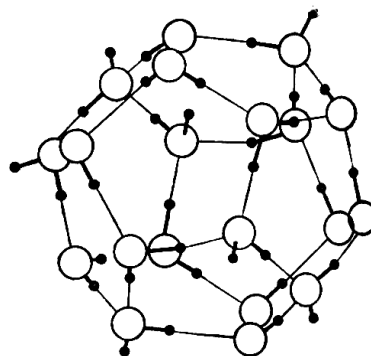


Рис. 68. 20 молекул води, що утворюють правильний додекаедр, у вершинах якого розташовані атоми О

таких систем – наявність протона з високою рухливістю. Отже, кожна з таких мікрокрапель є розглянутим вище мікрокластером, причому на відміну від води в об'ємній фазі структура водневих зв'язків не піддається збурювальній дії з боку полімерної макроструктури і домішок. Впливаючи потужним електромагнітним імпульсом на систему таких мікрокрапель, можна порушити в них протонні кільцеві струми. Оскільки рухливість протона висока, то такий струм буде існувати деякий час. Однак розмір мікрокрапель досить великий, щоб випромінювання протона при його русі на межі мікрокрапель було ефективним для його швидкого гальмування.

Отже, для експериментального дослідження можливості існування метастабільного стану кластера, утвореного зарядженими мікрокраплями, що мають дипольний момент, необхідні такі умови. В пересичених водних парах необхідно слідом за ударною іонізацією молекул H_2O (за допомогою електричного заряду, іонізуючого опромінення і т. ін.) електромагнітним імпульсом порушити кільцеві протонні струми в мікрокраплі.

Зазначимо, що рух розглянутих систем може керуватися зовнішніми електромагнітними полями. Руйнування систем може відбуватися із значним виділенням енергії, спрямоване їх створення може бути використано, наприклад, для моделювання процесів, що приводять до утворення кульової блискавки.

Властивості води визначаються як тривимірною полімерною структурою, так і існуванням мікрокластерів, які можуть стабілізуватися в зовнішніх електромагнітних полях за рахунок транспорту протонів. У мікрокластерах води відбувається додаткова стабілізація структури міжмолекулярних водневих зв'язків, по яких відбуваються перенесення і міграція протонів за механізмом солітонного типу.

Суттєвим є те, що кластер являє собою лінійний ланцюжок молекул H_2O , з'єднаних водневими зв'язками, який згортається в клубок, утворюючи краплю. Перенесення протонів по ланцюжках водневих зв'язків не вимагає необхідності відновлення початкових конфігурацій молекул H_2O в ланцюжках, оскільки в мікрокластерах реалізуються різні зворотні шляхи міграції з відновленням первісних структур.

У парах чистої води найбільш стійкі кластери, що складаються з 20-21 молекули H_2O , кожен кластер несе заряд ± 1 .

У роботі [73] досліджувався розподіл за розмірами (або по масах) водних кластерів виду $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$. Для цього використовувався масовий спектрометр, який дає розподіл за часом прольоту кластерів. В експериментальній частині обговорюються досить численні труднощі інтерпретації результатів (виняток багатократнозаряджених іонів, дроблення іона на дочірній і нейтральний кластери під час прольоту і тощо).

Отриманий у результаті експерименту розподіл по масах кластерів показав, що є стійкі кластери при $n = 21$ і $n = 28$.

Кластер може являти собою правильний додекаедр, утворений молекулами H_2O . Між вершинами додекаедра мігрує іон оксонію, стабільність кластера зумовлена високою рухливістю протона уздовж водневих зв'язків між молекулами H_2O . Аналіз залежності енергії кластера молекул H_2O від його розміру показав, що на відміну від нейтральних систем можливе існування стійкого кластера, що містить протон. Цей кластер складається з 21 молекули H_2O , що утворюють дещо деформовану тетраедричну структуру.

Експериментальними дослідженнями встановлено, що кластери $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ характеризуються підвищеною стійкістю. Звичайний механізм утворення кластера при гетерогенній конденсації припускає, що центральне місце в системі займає іон, оточений молекулами H_2O . Природно поширити ці уявлення на механізм утворення кластера на полі оксонію. У цьому випадку для утворення комплексу $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ центральний іон оксонію, оточений 20 молекулами H_2O , які можуть утворити правильний додекаедр. Така конфігурація приводить до утворення центральної порожнини, яка може містити іон. Кластер такого розміру містить центральну порожнину. У цьому випадку, коли конденсація йде на оксоній, можливий перенос протона на молекули H_2O , що утворюють поверхню кластера (у випадку інших іонів процес переносу заряду на поверхню кластера реалізуватися не може). Кластер $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_{21}$ містить у центрі ней-

тральну молекулу H_2O , не пов'язану з іншими молекулами, а протон мігрує по поверхні кластера. З теоретичних оцінок видно, що час перенесення протона від іона оксонію до молекули H_2O , пов'язаної з ними водневим зв'язком за рахунок початкового ефекту, становить 10^{-14} с. Експериментально встановлено, що час життя H_3O^+ за температури 25°C дорівнює $2 \cdot 10^{-12}$ с. Час, який в середньому йде на обертання молекули H_2O за рахунок теплового руху з перебудовою водневих зв'язків, становить 10^{-6} с. Тому завдяки високій рухливості протона можна вважати, що він мігрує по структурі з жорсткими водневими зв'язками і ефектно збільшує енергію взаємодії молекули H_2O , що приводить до стабілізації кластера.

Таким чином, вивчення молекулярно-статистичних властивостей такого кластера цікаво з двох причин. По-перше, експериментально показано, що заряджені кластери такого типу стійкі, завжди присутні в атмосфері і визначають, наприклад, провідність повітря. По-друге, модель правильного додекаедра, якій описується структура кластера з 20 молекул, складається з 10 граней, кожна грань являє собою п'ятикутник.

З теорії структури простих рідин відомо, що з усіх видів граней, які можуть реалізуватися у рідині, найчастіше зустрічається п'ятикутник. Той факт, що п'ятикутник являє собою найбільш поширену форму граней багатогранників, відображає фундаментальну властивість структури рідини – з п'ятикутних груп неможливо побудувати регулярну конфігурацію, вони завжди утворюють нерегулярні структури. Таким чином, перевага п'ятичастинкових конфігурацій у моделі структури рідини свідомо виключає можливість появи регулярної кристалічної структури.

Існування п'ятикутних кілець у воді узгоджується зі значенням валентного кута 105° для молекули H_2O . Цим, мабуть, і зумовлені моделі води, згідно з якими вони утворені системами з багатьох додекаедрів, що містять по 20 молекул H_2O .

Це відома модель Полінга, в основу якої покладено уявлення про будову гідратів газів, які здатні створювати тетраедричні каркаси з досить великими порожнечами, тобто так звані структури клатратних гідратів. Для їх будови найчастіше характерні правильні багатогранники – додекаедри. Кожен додекаедр має 12 п'ятикутних граней, 30 ребер, 20 вершин, у кожній вершині сходяться три ребра. Такі уявлення приводять до двоструктурної моделі води, причому одна з структур складається з каркасних молекул, утримуваних мережею водневих зв'язків, інша – з вільних молекул, що заповнюють порожнини кар-

каса. Каркасні молекули H_2O обмежують порожнину діаметром $5,2 \text{ \AA}$. Водневі зв'язки утворюють каркаси у вигляді пентагональних додекаедричних багатогранників, в їх вершинах розташовано по 20 молекул H_2O , кожна з яких має три водневі зв'язки.

Розрахунок властивостей кластера методом Монте-Карло [42] з поляризаційним потенціалом взаємодії показує, що кластер з молекул H_2O утворює "розмитий" додекаедричну структуру. Тому геометрична модель розглянутого кластера води як дещо деформованого додекаедра виправдана.

Однак аналіз показав, що модель не відтворює загальноприйнятну структуру водневих зв'язків. Якщо в додекаедрі кожна молекула бере участь в трьох водневих зв'язках, то кластер являє собою лінійний ланцюжок молекул H_2O , пов'язаних між собою водневими зв'язками, який згортається в клубок, утворюючи краплю. Важливим фактором є також те, що створення одновимірних кластерів може приводити до високої протонної провідності.

Таким чином, кластери з молекул H_2O можуть утворитися ланцюжками водневих зв'язків, частина з яких може служити "каналами" протонної провідності. На рис. 69 показані структури двох граней кластера та можливі шляхи міграції іона H_3O^+ з відновленням первісних структур.

Термодинамічні розрахунки властивостей води вказують на можливість присутності в рідкій воді кластерів, час життя яких становить $\sim 10^{-10}$ с. За оцінками, розмір кластерів – від 12 до 150 молекул. Якщо врахувати, що час перенесення протона оксонію в молекулі H_2O становить $0,01 \cdot 10^{-12}$ с, то ми отримуємо розмір кластера, стабілізація якого досягається за рахунок транспорту протонів, порядку 100 молекул H_2O .

Таким чином, властивості води визначаються як тривимірною полімерною структурою, так і існуванням мікрокластерів, стабілізованих за рахунок транспорту протонів.

Відзначимо, що в чистій воді завжди є іони гідроксиду і оксонію. Відомо також, що у воді завжди присутні гази, іони розчинених солей та інші домішки. Очевидно, склад водної системи пов'язаний з мікроструктурою кластерів. Природно, що рівноважний склад досягається в результаті самоузгодженої процедури, оскільки домішки, в свою чергу, будуть впливати на кластерну організацію води. Велика рухливість протона на тлі повільно дифундуєчої іонної підсистеми повинна викликати зв'язування протонів у мікрокластери поблизу протіона. Це приведе до зсуву константи рівноваги реакції дисоціації води, у

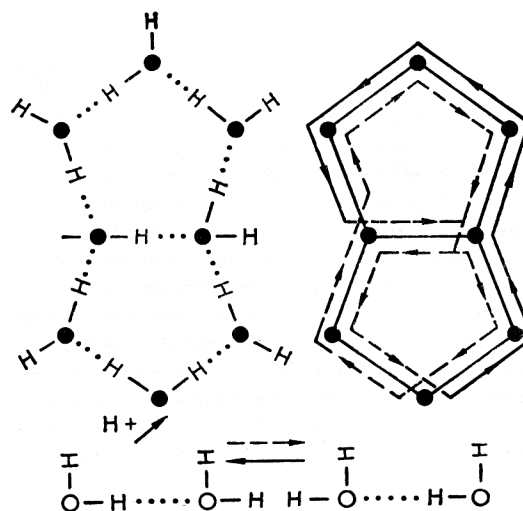


Рис. 69. Приклад структури двох граней мікрокластерів. Стрілками показано можливі шляхи міграції іона H_3O^+ з відновленням первісних структур; \rightarrow – перехід з початкової структури в змінену структуру ланцюжка молекул, \leftarrow – перехід зі зміненої структури в початкову

результаті чого рН водної системи буде залежати від концентрації добавки солей. Ефект протонного екранування іонів змінить також швидкість рекомбінації іонів розчинених солей, що надасть додатково до ефекту гідратації внесок у розчинність солей.

7. Емпіричний погляд на водні системи

7.1. Процеси сольватації

Явище процесу сольватації визначається всіма видами взаємодій в розчинах іон-розчинник, розчинник-розчинник, іон-іон. Роль різних видів взаємодії змінюється залежно від концентрації електроліту, температури, добавок неелектроліту та ін. Наприклад, значення рН сильно впливає на форму існування іонів в розчині. Поява іонів у воді приводить до двох взаємопротилежних ефектів. З одного боку, воно порушує рівноважний стан молекул води (цей розупорядковуваний ефект пов'язаний зі збільшенням ентропії), з іншого боку – дія поля іона впливає орієнтованим чином на молекули води в цьому полі, що супроводжується зменшенням ентропії. Перший ефект найчутливіший до змін температури і вносить основний внесок у зміну рівноважного стану води. З підвищенням температури значення цього внеску знижується, оскільки все більшу роль починає відігравати тепловий рух молекул води.

Таким чином, зі зростанням температури, з одного боку, руйнуються мікронеоднорідності у воді, а з ін-

шого боку – посилюється трансляційний рух молекул, що приводить до послаблення іон-дипольного взаємодії. З цих двох процесів переважає перший, оскільки орієнтаційні сили між молекулами зменшуються швидше, ніж іон-дипольні. Тому негативно гідратовані іони з підвищенням температури мають все меншу розупорядковану дію, і при досягненні певної температури негативна гідратація переходить в позитивну. У загальному випадку під негативною гідратацією розуміються збільшення рухливості молекул розчинника ближнього і, можливо, далекого оточення порівняно з молекулами чистого розчинника та пов'язані з ним ефекти. Позитивна гідратація супроводжується зменшенням рухливості зазначених молекул.

Встановлено, що властивості води поблизу іонів відрізняються від властивостей об'ємної рідини розчинувальною здатністю, температурою замерзання, діелектричною проникністю, теплопровідністю та ін. [4]. За більш детального розгляду впливу іона на властивості води в розчині можна виділити області ближньої і далекої гідратації [4]. Причому ефект позитивної або негативної гідратації відноситься до зміни властивостей води в області як ближньої, так і далекої гідратації. Розгляд зміни властивостей води в присутності іона в області далекої гідратації показав, що в останній спостерігається тільки позитивна гідратація [4]. На великих відстанях іон діє на молекули води тільки в бік упорядкування. В області ближньої гідратації вона може бути як позитивною, так і негативною, причому негативна гідратація пов'язана з розупорядкованою дією іона в цій області. Тому «структурна температура» показує зміну властивостей води тільки в області ближньої гідратації і характеризує в основному механізм гідратації.

Зі збільшенням концентрації в розчині залишається все менше вільних молекул, тобто орієнтаційна взаємодія між молекулами води (що визначає ймовірність утворення різних мікронеоднорідностей в чистій воді) все більшою мірою конкурує з силовими полями іонів. Подальше збільшення концентрації приводить до зменшення кількості молекул води, які оточують іон, і тим самим до збільшення іон-іонної взаємодії, в результаті чого утворюються асоціації і врешті-решт кристали солі. Іонні асоціації на відміну від їх іонів більш електронейтральні, тому менше гідратовані, ніж відповідні іони. Тут проявляється гідрофобний ефект, тобто зниження здатності гідратації приводить до відносно малої розчинності асоціатів у воді. Такі основні неасоціати можна розглядати як молекули солей, між якими існує своя міжмолекулярна

взаємодія (при достатній концентрації асоціатів спостерігається їх кристалізація).

Одним із підходів до дослідження природи і проявів таких процесів, їх методологічною основою є вчення про ліофільність, яке якісно відображає спорідненість поверхні твердого тіла з рідинами, парами і газами. Механізм взаємодії колоїдних частинок з полярними і неполярними середовищами залежить більшою мірою від хімічної природи поверхні, природи і активних центрів, які впливають на гетерогенні процеси. Ідентифікація поверхневих центрів, відповідальних за адсорбцію, дозволяє оцінити товщину сольватних шарів на межі поділу фаз, встановити зв'язок між ліофільністю і діелектричними властивостями змочуваних рідин, між іонообмінними, гідрофільними, електрокінетичними властивостями дисперсних систем.

Здатність твердих тіл пов'язувати воду, тобто виявляти гідрофільність, хоча й окремих, але найбільш поширених випадок ліофільності, коли говорять про природні дисперсні системи. З гідрофільністю безпосередньо пов'язана ефективність багатьох технологічних процесів (фільтрація, зневоднення та ін.) Таким чином, знання законів зміни гідрофільності дає можливість керувати цими явищами, відкриває перспективи для проникнення в суть живої і неживої природи, для створення прогресивних технологій. Під час вивчення механізму гідрофільності необхідно враховувати електронну будову адсорбованих молекул води, хімічну природу поверхні, її фізичний стан [4]. Феномен гідрофільності полягає в тому, що зв'язування води супроводжується зміною в новостворених граничних шарах води таких її властивостей, як теплоємність, діелектрична проникність, розчинна здатність, в'язкість та ін. [4]. Хоча товщина гідратних шарів характеризується малими абсолютними величинами 10–20 нм, загальна кількість зв'язаної води в гідрофільній дисперсній системі сильно збільшується при зростанні дисперсності частинок з переходом їх у колоїдний стан.

Одним з можливих підходів до вирішення завдань очищення і опріснення води є створення селективного бар'єра, що пропускає молекули води одного типу і затримує молекули іншого типу. Таким бар'єром можуть служити синтетичні мембрани. Використовуючи різні їх властивості, можна розділити компоненти розчину. Так, у разі перепаду тиску, молекули розчину поділяються за їх розмірами, при електролізі – за їх електричними зарядами і т. д. Процес мембранного очищення води за допомогою перепаду тиску є окремим випадком бародифузії, коли можна розділи-

ти компоненти розчину, не вдаючись до зміни фази, температури або хімічного складу середовища. Якщо з розчину виводяться такі компоненти як макромолекули, наприклад, білки, то цей процес поділу носить назву ультрафільтрації, якщо ж виводяться речовини – необмежені молекули, його називають зворотним осмосом. Для розуміння цих явищ необхідно знати ті основні властивості чистої води, розчину і мембран, які є визначальними у процесах ультрафільтрації і зворотного осмосу.

Однією з особливостей оберненоосмотичних мембран є дуже малий діаметр пор. У таких випадках особливого значення набувають процеси, що протікають на межах поділу поверхні пори і водного середовища. З розгляду меж поділу таких фаз випливає, що анізотропія межової зони виявляється пов'язаною з впорядкованістю прилеглих шарів орієнтованих молекул води та іонів, адсорбованих на межі поділу. В мембранній фазі середнє число водневих зв'язків, що припадає на кожну молекулу води, менше, ніж в об'ємі. Зазвичай, під час обговорення властивостей рідин в обмежених об'ємах говорять про два граничних випадка – просту ізотропну рідину і анізотропний кристал, який дуже легко змінює структуру за наявності слабких полів.

Створення біля поверхні структурно впорядкованих шарів, що поширюються вглиб рідкої фази, є загальною характеристикою рідини. Для водних систем це можна інтерпретувати як посилення міжмолекулярних водневих зв'язків у тонких плівках води. Поблизу гідрофобної поверхні структура обмежених шарів наближається до структури льоду (що повинно відповідати зменшенню густини), тоді як поблизу гідрофільної поверхні вона аналогічна структурі води з газогідратами (що відповідає зростанню густини). Все це свідчить про те, що структура обмежених шарів різна і залежить від полярної або неполярної природи атомних груп на поверхні і відстаней між цими групами.

З експериментальних даних ясно, що найбільш сильні структурні зміни повинні існувати поблизу найбільш гідрофільних поверхонь, які не мають гідрофобних домішок. Якщо пори заповнені розчином, то, крім зазначених змін властивостей води, спостерігається незвичайний розподіл молекул по всьому перетину пори. Концентрація розчинених молекул також стає функцією відстані від поверхні пори і визначається величиною і знаком сили, що діє між розчиненими молекулами і поверхнею пори. Коли переважають сили відштовхування, концентрація розчину поблизу поверхні зменшується, що відповідає

негативній адсорбції. Така ситуація спостерігається для багатьох водних розчинів, що пояснюється також існуванням так званого “нерозчиненого” об'єму.

Як показано в роботі [76], розрахунок ефективної товщини міжфазної області в системі розчин електроліту–пориста мембрана дає можливість визначити розміри каналів мембрани, що забезпечують режим фільтрування вихідного розчину електроліту. Виявлено ефект збіднення іонами поверхневих шарів.

Фізична інтерпретація даного ефекту полягає в такому [76]. Якщо вибирати розміри пор порівнянними з ефективною товщиною поверхнього шару, то іони розчиненої речовини знаходяться в порах в таких же оточуючих “умовах”, як і іони на межі поділу розчин – мембрана, тобто їх розподіл однозначно визначається діелектричною природою розчинника і мембрани. Внаслідок негативної адсорбції потенціали взаємодії іонів з поверхнею поділу мають той самий знак, що і потенціали міжчастинкових взаємодій. Отже, вільна енергія іона в порах мембрани перевищує відповідну енергію в гомогенній фазі (в об'ємі вихідного розчину). Це означає, що динамічна рівновага встановиться за рахунок іонного розчину в порах мембрани. Якщо розміри пор значно перевищують розміри міжфазної області, то ефект іонного об'єднання не спостерігається, оскільки над отвором каналів мембрани відсутній перехідний шар. Через “розриви” цього шару мембрана стає повністю проникною для всіх частинок розчину електроліту. Якщо ж розміри пор зробити набагато менше ефективної товщини перехідного шару, то відбувається перекриття онзагеровських шарів. Іони при цьому перебувають під сильним впливом потенціалу тяжіння до власних електричних зображень. Результуючий ефект фільтрування посилюється при зменшенні розмірів пор. Даний ефект зростає з підвищенням валентності іонів розчиненої речовини [363]. Зазначимо, що фільтрації легше піддаються розчини електролітів низької концентрації.

Коли говорять про властивості води, необхідно торкнутися гомеопатії. Гомеопатичні ліки ґрунтуються на принципі схожості симптомів. Концепція про їх “пам'ять” – це лише одна з багатьох гіпотез, висунутих для пояснення механізму дії гомеопатичних ліків.

При цьому стверджується, що при великих розведеннях в гомеопатичному розчині не залишається жодної молекули ліків. Це не так. При великих розведеннях концентрація розчиненої речовини стає сталою і визначається лише кількістю розчиненої речовини, яка є завжди в повітрі лабораторної кімнати [74].

Вода як біологічно сумісна речовина повинна бути чиста, біологічно доступна, легкозасвоювана, безпечна, хімічно активна.

Чистота води – це відсутність в ній домішок, бактерій, солей важких металів, хлору та ін.

Поверхневий натяг – це ступінь зчеплення молекул води одна з одною. Водопровідна вода має поверхневий натяг 73 дин/см, внутрішньо- і позаклітинна вода – 43 дин/см. Вода з низьким поверхневим натягом більш біологічно доступна. Поверхневий натяг води, що має температуру людського тіла, становить приблизно 50 дин/см, що відповідає поверхневому натягу внутрішньо- і позаклітинної води.

Жорсткість води – наявність у воді солей. Від жорсткості води залежить також ступінь взаємодії води з іншими речовинами.

Кислотно-лужна рівновага води – водне середовище організму (кров, лімфа, слина, міжклітинна рідина, спинномозкова рідина) має слаболужну реакцію. При зсуві їх у кислий бік, змінюються біохімічні процеси, організм закисляється.

До основних процесів забезпечення життєдіяльності організму відносяться окислювально-відновні реакції, тобто реакції, пов'язані з передачею або приєднанням електронів. Одна речовина, віддаючи свої електрони і заряджаючись позитивно, окислюється, інша, набуваючи електрони і заряджаючись негативно – відновлюється. Різниця електричних потенціалів між ними і є окислювально-відновний потенціал. Окислювально-відновний потенціал організму завжди менше нуля, тобто має негативні значення, які, зазвичай, знаходяться в межах від -100 до -200 мВ. Якщо питна вода має окислювально-відновний потенціал близький до окислювально-відновного потенціалу внутрішнього середовища організму (біосумісна вода) вона краще засвоюється, оскільки володіє біологічною сумісністю з водою в організмі людини.

Щоб бути біосумісною, вода повинна бути структурованою. Гідратні оболонки у воді вступають в контакт. Дистильована вода – молекулярно неупорядкована і отже несумісна. Щоб бути структурованою, важливо, щоб вода містила невелику кількість солей. Це приблизно 200–300 мг/л.

Для біосумісної води повинно дотримуватися співвідношення $\frac{Ca}{Na} > 2$.

Для біосумісної води вміст розчиненого кисню не менше 9 мг/л.

Біосумісна питна вода повинна бути гідрокарбонатна $\frac{HCl_3}{SO_4+Cl} > 5$.

Біосумісність питної води вищої категорії якості з організмом людини визначається також її фрактальними характеристиками.

Мікроскопічний метод дослідження структури пльівок води досліджує процес взаємодії матриці води і розчинених в ній мікродомішок. Взаємне впорядкування відбувається, коли гідратні оболонки сумісні. І тоді структура пльівки має упорядковану фрактальну структуру. Основою нової геометрії є ідея самоподібності. Вона відзеркалює той факт, що принцип організації фрактальних структур не має значних змін при розгляді їх у мікроскоп з різним збільшенням. Як наслідок, структури на малих масштабах виглядають в середньому так як і на більших, тому фрактали виглядають однаково, в якому б масштабі їх не розглядати [111]. Фрактальність характерна для структурованої питної води. Геометричні розміри фракталів становлять мікрони. Основною кількісною характеристикою і однією з особливостей фрактального кластера є фрактальна розмірність, яка, в свою чергу, є мірою заповнення частинками двовимірного простору. Для води реалізуються фрактали розмірністю від 1,2 до 1,95.

Всі ці дослідження можна розглядати як окремі випадки загального питання: як мікроскопічна поведінка систем пов'язана з тим, що ми спостерігаємо в макроскопічному масштабі. Фрактали, що встановлюють взаємодію між геометриями в різних масштабах, суттєві для опису і розуміння цього зв'язку

7.2. Фрактальні структури в метастабільній області

На сьогодні відбувається активне проникнення ідей фрактальної геометрії майже до всіх областей сучасної фізики [92]. Виявилось, що фрактальна природа притаманна багатьом фізичним об'єктам як в мікро-, так і макросвіті, включаючи структури галактик у Всесвіті. Наразі вже ясно, що результатом проникнення фракталів у фізику стала докорінна зміна уявлень про природу багатьох явищ, наприклад, турбулентність і хаос, структура неупорядкованих систем.

Природа випадкових або стохастичних фракталів безпосередньо виявляється за умов фазових переходів першого роду у флуктуаційних структурах зародків (кластерів) нової фази, що утворюються в процесі розпаду метастабільних станів. Характер протікання фазового переходу суттєво залежить від того, як еволюціонують зародки нової фази у процесі їх виникнення та зростання, як вони взаємодіють, наскільки

стійкі (тобто здатні до подальшого росту) структури зародків.

Розглянемо основні особливості процесу флуктуаційного утворення зародків нової фази. Для флуктуації числа частинок N метастабільної фази в об'ємі V маємо

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} = V^{1/2} \rho (k_B T \beta_T)^{1/2}, \quad (7.1)$$

де ρ – середня густина в метастабільному стані. Для утворення внаслідок флуктуації компактного кластера розмірності d із густиною $\rho_1 = \rho_2 - \rho_c \Delta \rho$ ($\Delta \rho$ суттєво відмінне від нуля) необхідно виконання умови $\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} - L^d$, де L – характерний лінійний розмір новоутвореного кластера. У нефлуктуаційній області (поблизу бінодалі) зміна термодинамічних змінних $\rho(k_B T \beta_T)^{1/2}$ не є сингулярною, тому

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} - L^{d/2}. \quad (7.2)$$

Із (7.2) випливає, що у системі частинок, які флуктують поблизу бінодалі, неможливе утворення кластера розмірності d . Для того щоб такі структури дійсно були компактними кластерами, вони, як випливає із (7.2), повинні мати розмірність $\text{Dim}(M) = d/2$ і корозмірність

$$\text{Cod}(M) = d - \text{Dim}(M) = d/2. \quad (7.3)$$

З зазначеного вище випливає, що середньоквадратичні флуктуації густини у деякому об'ємі в нефлуктуаційній області зміни термодинамічних параметрів не спроможні привести навіть до утворення компактної “поверхні” (утворення розмірності $d - 1$) за жодного значення розмірності оточуючого простору, крім $d = 2$. Але, навіть при $d = 2$ утворення такої фрактальної “піни” не спричинить утворення компактного зародку нової фази (новоутворення з $d = 3$). Оскільки корозмірність характеризує властивості межі між областями оточуючого та вкладеного утворень, то ясно, що в нефлуктуаційній області роль поправок, пов'язаних з ефектами утворення нової фази, зростає зі зменшенням розмірності оточуючого простору. При $d > 2$ $\text{Cod}(M) < 1$ роллю флуктуаційних поправок в усій метастабільній області можна знехтувати.

Із наближенням до спінодалі величина $\beta_E \rightarrow \infty$, то му ситуація якісно змінюється. Оскільки $\beta_E \sim R_c^{2-\eta}$, де η – критичний індекс аномальної розмірності флуктуацій параметра порядку, а в точці границі стійкості $R_c \sim L$, то

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} - L^{\frac{d+2-\eta}{2}} = L^{d-\Delta_\rho}, \quad (7.4)$$

де Δ_ρ – масштабна розмірність параметра порядку, що зазнає флуктуацій. Оскільки $\Delta_\rho = \beta/\nu = d - d_f$, то

$$\langle (\Delta N)^2 \rangle^{1/2} - L^{d_f}, \quad (7.5)$$

де d_f – фрактальна розмірність новоутвореного зародку нової фази.

Аналіз розмірностей новоутворень, що виникають за флуктуацій числа частинок у рівноважному випадку показує, що питання про критерії флуктуаційної стійкості фази в метастабільному стані не можна послідовно розв'язати у межах підходу, який застосовує гіпотезу про флуктуаційне походження зародків нової фази компактної форми. У зв'язку з цим варто зазначити результати чисельних експериментів, згідно з якими структура кластерів, що утворюються в метастабільній області, близька до фрактальної [111].

Ми обминули низку цікавих питань, які поки що недостатньо вивчені. Наприклад, не виключено, що при утворенні зародку нової фази в метастабільному стані структура межі поділу фаз і її склад (у випадку розчинів) суттєво відрізняється від рівноважного випадку. Така відмінність, очевидно, приведе до зміни коефіцієнта поверхневого натягу та уточнення критерію глибини вторгнення до метастабільної області.

8. Висновок

Найбільшу точність на сьогоднішній день забезпечують напівемпіричні методи, які використовують невелике число (дві-три) експериментально визначених констант для опису процесів, що протікають у водних системах. Однак застосування цих методів до водних систем, що містять поверхні, межі поділу, домішки і структурні дефекти, потребує використання неадекватно великої кількості емпіричних констант. Тому подальший прогрес у цьому напрямку спирається на методи, які не використовують підгінних параметрів (так звані розрахунки з перших принципів). Серед них одним із перспективних напрямків досліджень є обчислювальний експеримент, що дозволяє проводити пряме моделювання на ЕОМ складних багаточастинкових систем.

Одним з істотних напрямків фізики рідин, що інтенсивно розвиваються останнє десятиліття, стало вивчення поверхонь та меж поділу тверде тіло-рідина, а також явищ, з ними пов'язаних. З точки зору теорії, найзагальнішою характерною рисою цих об'єктів є їх квазідвовимірність. Це проблема взаємного впливу структури поверхні на молекулярно-статистичні властивості води поблизу цієї поверхні,

так і самих молекул води на структуру поверхні з урахуванням впливу розчинених речовин. Характеристики водних систем поблизу поверхні визначають найбільшу ймовірність утворення одновимірних ланцюжків водневих зв'язків – каналів протонної та електронної провідності. Тому є важливим дослідження структури в квазіодновимірних і двовимірних системах з метою розрахунку як характеристик виникаючих структур, так і умов виникнення гетерофазних структур в багатокомпонентних системах. Теоретичні розрахунки умов виникнення таких структур з метою одержання матеріалів із заданими характеристиками набувають важливе не лише теоретичне, а й практичне значення.

Макрокінетичний опис мембранного транспорту води та іонів дозволив визначити селективність через усереднені по перетину пор потенціали, що характеризують взаємодію іонів зі стінками пор, і кінетичні характеристики іонів і молекул води в порах. Тим самим проблема кількісної теорії іонної селективності зведена до теорії поверхневих сил і параметрів, що характеризують кінетичні властивості іонів і молекул води в порах.

Для теорії іонної селективності вирішальне значення має зміна структури води в порах, одним із проявів якого є концепція “нерозчиненого об'єму”. Інше важливе проявлення структурних змін може бути охарактеризоване макроскопічно як зменшення діелектричної проникності води в порах, що приводить до зменшення розчинюючої здатності води по відношенню до іонів.

Можливі різні підходи до теорії стану води в порах. Один з них полягає у використанні різних модельних уявлень про будову води далеко від поверхні для врахування зміни цієї будови під впливом межових умов, що задаються на поверхні. При цьому досить розглянути малі пори, що включають тонкі шари води, містять невелику кількість молекул. У даному випадку можуть бути ефективними методи обчислювального експерименту.

Рідкий стан, що характеризується щільним нерегулярним пакуванням молекул, має набагато більше реалізацій структурних станів, ніж допускається квазікристалічними уявленнями. Рідина має численні рухомі локальні молекулярні створення (асоціати, мерехтливі кластери, дисипативні структури). У рідині існують більш сприятливі умови для обміну енергією і для молекулярних перебудов. Рідина і рідкі розчини відносяться до найбільш складних взаємодіючих фізичних систем.

1. Т. Хилл, *Статистическая механика. Принципы и избранные приложения* (Изд. Иностран. Лит., Москва, 1960), 485 с.
2. J.D. Bernal and R.H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1**, 515 (1933).
3. В.Я. Антонченко, А.С. Давыдов, В.В. Ильин, *Основы физики воды* (Наук. думка, Киев, 1991), 668 с.
4. Д. Эйзенберг, В. Кауцман, *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Ленинград, 1975), 280 с.
5. Г.Н. Зацепина, *Физические свойства и структура воды* (Изд. Московского ун-та, 1987), 171 с.
6. L. Hall, *Phys. Rev.* **73**, 775 (1948).
7. Е.А. Мэлвин-Хьюз, *Равновесие и кинетика реакций в растворах* (Изд. Химия, Москва, 1975), 470 с.
8. A. Brandt, in *Bridging the Scales in Science and Engineering*, J. Fish (Ed.) (Oxford Univ. Press, Oxford, 2008).
9. A.A. Maradudin, E.W. Montroll, and G.H. Weiss, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation* (Academic Press Inc., New York, 1963).
10. K.N. Pathak, *Phys. Rev. A* **139**, 1569 (1965).
11. J.M. Ziman, *Models of disorder. The theoretical physics of homogeneously disordered systems* (Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1979).
12. J.A. Barker and D. Henderson, *Rev. Mod. Phys.* **48**, 587 (1976).
13. J.D. Bernal, *Proc. R. Soc. Lond. A* **280**, 299 (1964).
14. R. Fürth, *Proc. Roy. Soc. Edinb. A* **66**, 232 (1963).
15. N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
16. B.J. Alder and T.E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **27**, 1208 (1957).
17. T.E. Wainwright, B. J. Alder, *Chem Phys.* **31**, 459 (1959).
18. A. Rahman, *Phys. Rev. A* **136**, 405 (1964).
19. M. Allen and D. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1989), 385 p.
20. Г.Э. Норман, В.В. Стегайлов, *Математическое моделирование* **24**, 3 (2012).
21. A. Brandt, in *Multiscale Scientific Computation: Six Year Summary*, Gauss Center Report WI/GC-12 (1999), 74 p.
22. A. Brandt, *Nuclear Physics B* **26**, 137 (1992).

23. A. Brandt, M. Galun, and D. Ron, *J. Stat. Phys.* **74**, No. 1, 313 (1993).
24. A. Brandt and D. Ron, *Renormalization Multigrid (RMG): Statistically Optimal Renormalization Group Flow and Coarse-to-Fine Monte Carlo Acceleration*, Gauss Center Report WI/GC-11 (1999), 29 p.
25. A. Brandt and V. Ilyin, in *Multiscale Computational Methods in Chemistry and Physics. NATO Science Series: Computer and System Sciences*, edited by A. Brandt, J. Bernholc, and K. Binder (IOS Press, Amsterdam, 2001), **177**, pp. 187–197.
26. A. Brandt and V. Ilyin, *J. of Molecular Liquids* **105**, 253 (2003).
27. H. Takahashi, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* **24**, 24 (1941); H. Takahashi, in *Mathematical Physics in One Dimension*, edited by E.H. Lieb and D.C. Mattis (Academic Press, New York, 1966), pp. 25–27.
28. L. Tonks, *Phys. Rev.* **50**, 955 (1936).
29. V.Ya. Antonchenko, N.V. Gloskovskaya, and V.V. Ilyin, *J. Mol. Liquids* **127** 47 (2006).
30. C.H. Cho, S. Singh, and G.W. Robinson, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1651 (1996).
31. A. Brandt, *Comp. Phys. Comm.*, **65**, 24-38 (1991).
32. N. Gloskovskaya and V. Ilyin, *Ukr. J. Phys.* **48**, No. 7, 744 (2003).
33. A. Brandt, V. Ilyin, N. Makedonska, and I. Suwan, *J. Mol. Liquids* **127**, 37 (2006).
34. E. Madelung, *Phys. Zeits.* **19**, 529 (1918).
35. G. Leibfried, *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle*, Handbuch der Physik, 2 Aufl., Bd.7/1, Berlin, 1955.
36. L. Onsager, *J. Phys. Chem.* **43**, 189 (1939).
37. P.P. Ewald, *Ann. Phys. Leipzig*, **64**, 253 (1921).
38. M. Deserno and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **109**, 7678 (1998).
39. C.J. Fennell and J. D. Gezelter, *J. Chem. Phys.* **124**, 234104 (2006).
40. I. Fukuda, N. Kamiya, Y. Yonezawa, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **137**, 054314 (2012).
41. И.И. Гуревич, Л.В. Тарасов, *Физика нейтронов низких энергий* (Наука, Москва, 1965), 608 с.
42. Л.А. Булавин, А.А. Василькевич, А.К. Дорош и др., *УФЖ* **31**, № 11, 1703 (1986).
43. В.Я. Антонченко, *Микроскопическая теория воды в порах мембран* (Наук. думка, Киев, 1983), 166 с.
44. І.І. Адаменко, Л.А. Булавін, *Фізика рідин та рідинних систем* (АСМІ, Київ, 2006).
45. Л.А. Булавін, Д.А. Гаврюшенко, В.М. Сисоєв, О.О. Старовойтов, *УФЖ* **48**, №10, 1072 (2003).
46. Л.А. Булавин, *ФЖС* №20, 124 (1992).
47. А.С. Давыдов, *Биология и квантовая механика* (Наук. думка, Киев, 1979), 291 с.
48. *Мембраны: ионные каналы* (Мир, Москва, 1981), 320 с.
49. Э.Г. Петров, В.И. Тесленко, В.Н. Харкянен, *ДАН СССР* **238**, №4, 967 (1978).
50. Э.Г. Петров, И.И. Украинский, В.Н. Харкянен, *ДАН СССР* **241**, №4, 966 (1981).
51. H.L. Lemberg, F.H. Stillinger, *J. Chem. Phys.* **62**, No. 5, 1677 (1975).
52. V.Y. Antonchenko, A.S. Davydov, and A.V. Zolotaryuk, *Phys. Stat. Solidi B* **115**, 631 (1983).
53. H. Terao *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10468 (2001).
54. E.W. Laedke, K.H. Spatschek, M. Wilkens, jr., and A.V. Zolotaryuk, *Phys. Rev. A* **32**, 1161 (1985).
55. A.V. Zolotaryuk, K.H. Spatschek, and E.W. Laedke, *Phys. Lett. A* **101**, 517 (1984).
56. E.S. Kryachko, *Chem. Phys. Lett.* **141**, 364 (1987).
57. O.E. Yanovitskii and E.S. Kryachko, *Phys. Stat. Sol. B* **147**, 69 (1988).
58. E.S. Kryachko, *Chem. Phys.* **143**, 359 (1990).
59. L.N. Christophorov and A.V. Zolotaryuk, *Phys. Stat. Solidi B* **146**, 487 (1988).
60. А.В. Золотарюк, *ТМФ* **68**, 415 (1986).
61. A.V. Zolotaryuk, St. Pnevmatikos, and A.V. Savin, *Physica D* **51**, 407 (1991).
62. St. Pnevmatikos, A.V. Savin, A.V. Zolotaryuk, Y.S. Kivshar, and M.J. Velgakis, *Phys. Rev. A* **43**, 5518 (1991).
63. A.V. Zolotaryuk, St. Pnevmatikos, and A.V. Savin, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 707 (1991).
64. A.V. Zolotaryuk and St. Pnevmatikos, *Phys. Lett. A* **143**, 233 (1990).
65. Y.S. Kivshar, A.V. Savin, M.J. Velgakis, and A.V. Zolotaryuk, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 1033 (1994).

66. O. Yanovitskii, G. Vlastou-Tsinganos, and N. Flytzanis, Phys. Rev. B **48**, 12 645 (1993).
67. A.V. Zolotaryuk, M. Peyrard, and K.H. Spatschek, Phys. Rev. E **62**, 5706 (2000).
68. V.M. Karpan, Y. Zolotaryuk, P.L. Christiansen, and A.V. Zolotaryuk, Phys. Rev. E **66**, 066603 (2002).
69. V.M. Karpan, Y. Zolotaryuk, P.L. Christiansen, and A.V. Zolotaryuk, Phys. Rev. E **70**, 056602 (2004).
70. В.Я. Антонченко, Л.И. Бударин, А.С. Давыдов и др., Препринт ИТФ-84-165Р (1984), 44 с.
71. Г. Пешель, П. Белоушек, *Поверхностные силы в тонких пленках* (Наука, Москва, 1979), с. 51–60.
72. В.И. Классен, ДАН СССР **166**, №6, 1383 (1966).
73. J.A. Barker, R.O. Watts, Chem. Phys. Lett. **3**, 144 (1969).
74. В.Я. Антонченко та ін., Фармакологія та лікарська токсикологія, Вип. 9, 21 (2012).
75. Ф.М. Куни, *Статистическая физика в термодинамике* (Наука, Москва, 1981).
76. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наук. думка, Киев, 1980).
77. В.Я. Антонченко, В.В. Дайлидонис, В.В. Ильин, В.А. Широков, Препр. АН УССР. Ин-т теорет. физики; 85-50р (Ин-т теорет. физики, Киев, 1985), 13 с.
78. В.Я. Антонченко, В.В. Ильин, Н.Н. Маковский, Докл. АН УССР. Сер. А № 1, 54 (1983).
79. А.С. Давыдов, В.Я. Антонченко, В.В. Ильин, Вестн. АН УССР № 2, 21 (1983).
80. Б.В. Дерягин, Н.В. Чураев, В.М. Муллер, *Поверхностные силы* (Наука, Москва, 1985), 398 с.
81. П. де Жен, *Физика жидких кристаллов* (Мир, Москва, 1977), 400 с.
82. И.Е. Дзялошинский, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, УФН **73**, № 3, 381 (1951).
83. В.В. Ильин, Н.Н. Маковский, Препр. АН УССР. Ин-т теорет. физики; 81-69Р (Ин-т теорет. физики, Киев, 1981), 14 с.
84. В.В. Ильин, Н.Н. Маковский, В.М. Хряпа, Н.В. Чураев, Докл. АН СССР **287**, № 3, 667 (1986).
85. В.В. Ильин, Докл. АН УССР. Сер. А № 11, 49 (1986).
86. Ф.М. Куни, А.И. Русанов, *Современная теория капиллярности* (Химия, Л., 1980), 163 с.
87. И.З. Фишер, *Статистическая теория жидкостей* (Физматгиз, Москва, 1961), 280 с.
88. V. Ya. Antonchenko, V.V. Ilyin, and N.N. Makovsky, Препр. АН УССР. Ин-т теорет. физики; 86-71е (Ин-т теорет. физики, Киев, 1986), 16 р.
89. J.N. Israelachvili and R.M. Pashley, Nature **306**, No. 5940, 249 (1983).
90. B.W. Ninham, J. Chem. Phys. **84**, No. 12, 1423 (1980).
91. P. Sheng, Phys. Rev. Lett. **37**, No. 16, 1959 (1976).
92. Л.А. Булавин, В.М. Сисоев, *Фізика фазових переходів* (ВПЦ “Київський університет”, Київ, 2010).
93. W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura *et al.*, J. Chem. Phys. **79**, No. 2, 926 (1983).
94. G.C. Lie, E. Clementi, and M. Yoshimine, J. Chem. Phys. **64**, No. 6, 2314 (1976).
95. W. Meyer, W. Jakubetz, and P. Shuster, Chem. Phys. Lett. **21**, No. 1, 97 (1973).
96. A.H. Narten, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **56**, No. 11, 5681 (1972).
97. G. Navasques and M.V. Berry, Mol. Phys. **34**, No. 3, 649 (1977).
98. J.C. Owicki and H.A. Scheraga, J. Amer. Chem. Soc. **99**, No. 3, 7403 (1977).
99. G.C. Lie and E. Clementi, J. Chem. Phys. **62**, No. 6, 2195 (1975).
100. G. Palinkas, E. Kalman, and P. Kovacs, Mol. Phys. **34**, No. 2, 525 (1977).
101. A. Rahman and F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. **55**, No. 7, 3336 (1971).
102. F.H. Stillinger, Phil. Trans. Soc. London. B **278**, No. 1, 97 (1977).
103. F.H. Stillinger, J. Chem. Phys. **71**, No. 4, 1647 (1979).
104. F.H. Stillinger and C.W. David, J. Chem. Phys. **69**, No. 4, 1473 (1978).
105. S. Swaminathan and D.L. Beveridge, J. Amer. Chem. Soc. **99**, No. 26, 8392 (1977).
106. A. Geiger, F.H. Stillinger, and A. Rahman, J. Chem. Phys. **70**, No. 9, 4185 (1979).
107. F.H. Stillinger and A. Rahman, J. Chem. Phys. **60**, No. 4, 1545 (1974).
108. E. Clementi and S. Romano, Gazz. Chim. Ital. **108**, No. 6, 319 (1978).
109. H. Kistenmacher, H. Popkie, and E. Clementi, J. Chem. Phys. **59**, No. 11, 5842 (1973).
110. R.O. Watts, Chem. Phys. **57**, 185 (1981).

111. Е. Федер, *Фракталы* (Мир, Москва, 1991), 260 с.
112. В.Я. Антонченко, Л.Н. Максимюк, *Свойства воды и вопросы консервации. Труды международной конференции* (Одесская Нац. Акад. Пищ. Технологий, Одесса, 2011), С. 3–5.
113. В.Я. Антонченко, Є.С. Крячко, Доповіді НАН України № 7, 68 (2006).
114. V.Ya. Antonchenko and E.S. Kryachko, *Ukr. J. Phys.* **51**, No. 1, 27 (2006).

Одержано 03.09.12

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ СИСТЕМ

V.Ya. Antonchenko¹, L.A. Bulavin², V.V. Ilyin³,
L.N. Maksymiuk¹

Резюме

Рассмотрены свойства водных систем и причины их специфического поведения. Приведены результаты моделирования термодинамических и структурных характеристик. Обсуждена теория переноса протонов между молекулами воды, свя-

занных водородной связью. Показаны общие закономерности молекулярной организации воды в приповерхностной области.

MODELING THE BEHAVIOR OF WATER SYSTEMS

V.Ya. Antonchenko¹, L.A. Bulavin², V.V. Ilyin³,
L.N. Maksymiuk¹

¹Bogolyubov Institute for Theoretical Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine

(14b, Metrolohichna Str., Kyiv 03143, Ukraine),

²Taras Shevchenko National University of Kyiv

(2, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03022, Ukraine),

³Department of Chemical Physics,

The Weizmann Institute of Science

(Rehovot 76100, Israel)

Summary

The properties of water systems and the reasons for their specific behavior are considered. The results of thermodynamic modeling and the structural characteristics are presented. We discuss the theory of proton transfer between water molecules connected by hydrogen bonds. The general patterns of molecular organization of a water-surface region are shown.