

М. Т. МАЛАФАЄВ, О. О. ГАПОНОВА, І. В. РЯБОВА

ОСОБЛИВОСТІ ФАЗОВИХ ДІАГРАМ ДВОЧАСТОТНОГО МАЯТНИКА В ЯН - ТЕЛЛЕРІВСЬКОМУ ПОТЕНЦІАЛІ ТА ТЕПЛОЄМНІСТЬ ВОДИ

Проведено моделювання обертельних коливань молекули води із допомогою моделі двочастотного маятника у простому Ян-Теллерівському потенціалі (ЯТП), що має мінімум потенціалу при певному куті відхилення маятника від осі (куту вигину міжмолекулярного водневого зв'язку молекули води). Встановлено, що за малих початкових швидкостей в даному потенціалі спостерігається новий тип коливань – поперечні коливання маятника у круговому жолобі ЯТП, при середніх швидкостях – двочастотні незалежні коливання (НК) по двох осях і за великих – еліпсоподібні коливання (ЕПК) на одній частоті. У роботі розглянуті фазові діаграми (ФД) та змішані ФД (ЗФД) за двома координатами для цих двовимірних коливань. Показано значну відмінність даних діаграм у ЯТП від стандартних ФД. Виявлено появу додаткових еліпсів, петель та хвиль на ФД внаслідок появи поперечних коливань у жолобі ЯТП. Для отримання еліпсів на фазових діаграмах від усіх поперечних коливань маятника запропоновано для аналізу коливань побудову ФД від радіусу (ФДР). Показано, що еліпси на ФДР для поперечних коливань маятника добре спостерігаються за малих початкових швидкостей, а для середніх і великих швидкостей поперечні коливання не виділяються незалежно з загальної швидкості. Наявність стійких поперечних коливань у жолобі ЯТП для обертельних коливань атомів водню молекул води навколо осей міжмолекулярних зв'язків можна розглядати як нові ступені свободи для її нових колективізованих поперечних коливань у цьому потенціалі. Їх існування може вести до пояснення наявності вкладу цих нових мод коливань у величину аномально великої теплоємності води в рідкій фазі. Однак, для наявності таких нових ступенів свободи для поперечних коливань молекул води необхідно, щоб їх коливання завжди проходили в області «малих» швидкостей – у жолобі ЯТП. Для цього необхідно збільшення цієї області коливань, щоб величина максимуму потенціалу на міжмолекулярній осі зв'язку була велика. Це має забезпечити наявність поперечних обертельних коливань у жолобі ЯТП для молекул води у рідкій фазі для всієї області її температур існування.

Ключові слова: молекула води, Ян-Теллерівський потенціал, поперечні коливання, фазові діаграми, теплоємність води.

N. T. MALAFAYEV, O. O. GAPONOVA, I. V. RIABOVA

FEATURES OF PHASE DIAGRAMS OF A TWO-FREQUENCY PENDULUM IN JAN - TELLER POTENTIAL AND HEAT CAPACITY OF WATER

A simulation of rotational vibrations of a water molecule was carried out using a model of a two-frequency pendulum in a simple Jahn-Teller potential (JTP), which has a minimum potential at a certain angle of deviation of the pendulum from the axis (the bending angle of the intermolecular hydrogen bond of the water molecule). It has been established that at low initial speeds for a given potential a new type of oscillations is observed - transverse oscillations of the pendulum inside the circular gutter JTP, at medium speeds - two-frequency independent oscillations (IO) along two axes, and at large ones - ellipse-like oscillations (ELO) at a single frequency. The work examines phase diagrams (PD) and mixed PD (MPD) in two coordinates for these two-dimensional oscillations. A significant difference between these diagrams in the JTP and standard PD is shown. The appearance of additional ellipses, loops and waves on the PD due to the appearance of transverse vibrations in the nuclear fuel gutter was discovered. To obtain ellipses in phase diagrams from all transverse oscillations of the pendulum, it is proposed to construct a PD versus radius (PDR) for the oscillation trajectory. It is shown that ellipses on the PDR for transverse oscillations of the pendulum are clearly observed at low initial speeds, but for medium and high speeds the transverse part of speed is not independently distinguished from the total speed. The presence of stable transverse vibrations in the JTP gutter for rotational vibrations of hydrogen atoms of water molecules around the axes of intermolecular bonds can be considered as new degrees of freedom for its new collectivized transverse vibrations in this potential. Their existence may lead to an explanation for the contribution of these types of oscillations to the anomalously large heat capacity of water in the liquid phase. However, for the presence of such new degrees of freedom for transverse vibrations of water molecules, it is necessary that their vibrations always take place in the region of "small" velocities - in the JTP gutter. To do this, it is necessary to increase this range of vibrations so that the maximum value of the potential on the axis of the intermolecular bond would be large. This should ensure the existence of transverse rotational oscillations in the JTP gutter for water molecules in all liquid phase temperatures.

Key words: water molecule, Jahn-Teller potential, transverse vibrations, phase diagrams, heat capacity of water.

Вступ. Головною особливістю взаємодій молекул у рідкій воді є те, що їх міжмолекулярні водневі зв'язки вигнуті [1]. У роботі [2] було показано, що вигини водневих зв'язків між молекулами води є не випадковими та хаотичними [3], і що вони обумовлені появою в рідкій воді великої кількості нових колективізованих обертельних («лібраційних») [1] коливань її молекул. Для пояснення природи вигинів водневих зв'язків має бути залучена фундаментальна теорія ефекту Яна - Теллера (ЕЯТ) [4], що розглядає причини нестійкості лінійних конфігурацій атомів та молекул, вплив коливань атомів і молекул на властивості речовини та на фазові перетворення у ньому. Застосування теорії ЕЯТ до взаємодій молекул у рідкій воді дозволяє пояснити причини багатьох аномалій її властивостей [1, 2]. Для розуміння природи аномально великої теплоємності води

необхідно, зокрема, докладніше розглянути особливості обертельних коливань її молекул у новому потенціалі – ЯТП, та особливості їх ФД.

Огляд літератури. При поясненні особливостей багатьох властивостей води широко застосовують двокомпонентну теорію води. Властивості води поблизу температури 0 °C визначають як суму властивостей двох компонент води. Проте ця модель, на жаль, не дає відповіді на природу великої теплоємності води. В ній передбачається наявність великого конфігураційного вкладу до неї [1], не пояснюючи чітко його реальну фізичну природу.

Відповідно до цієї теорії [1, 5] нижче 320K у воді з'являється "вода низької густини" (ВНГ), яка при охолодженні нижче температури 277 K = 4 °C веде до зростання її об'єму. При переохолодженні вся вода поступово перетворюється на ВНГ,

склується та перетворюється на аморфний лід поблизу 230 К [5]. За цієї температури спостерігається гострий максимум для її теплоємності C_p . Цей максимум можна розрахувати з конфігураційної ентропії води [6] або отримати експериментально [5]. Встановлено, що вода в нанопорах розміром 1...2 нм замерзає лише поблизу температури 210 К. При цьому в'язкість води перед цим зростає, а дифузія зменшується на три порядки, а теплоємність вище 0 °С для неї стає втричі меншою, ніж у звичайної об'ємної води та меншою, ніж у льоду при 0 °С, зате відповідає закону Дюлонга та Пті для теплоємності. Якщо застосування теорії ЕЯТ [2] дозволяло вдвічі збільшити кількість ступенів свободи молекул, порівняно з цим законом за рахунок появи їх обертальних коливань, то збільшення їх втричі вимагає додаткового пошуку можливості існування нових ступенів свободи для молекул води та визначення їхньої природи.

Для комп'ютерного моделювання взаємодій молекул води при обертальних коливаннях була застосована модель двочастотного маятника [7]. Однак для отримання вірної картини коливань необхідно проведення моделювання коливань маятника не в стандартному силовому потенціалі з мінімумом потенціалу на осі маятника (осі зв'язку молекули) [1, 8], а в Ян - Теллерівському потенціалі (ЯТП). Цей ЯТП має мінімум потенціалу при деякому відхиленні маятника від осі коливань, тобто відповідає середньому вигину водневого зв'язку у воді [2, 9]. Це дозволяє більш точно моделювати та описати особливості обертальних коливань для молекул води. У роботі [10] було встановлено наявність особливостей коливань у жолобу ЯТП, та крім поздовжніх у жолобі, появу стійких поперечних коливань у ньому. Ці коливання було запропоновано розглядати як можливу нову моду обертальних коливань для протонів молекул води і, відповідно, як новий додатковий ступінь свободи молекул води, що дає внесок у її аномально велику теплоємність. Однак за великих початкових швидкостей маятника поперечні коливання не виявлялися, що вимагало додаткового аналізу цих коливань у всьому діапазоні початкових швидкостей маятника.

В роботі [10] проведено моделювання коливань маятника в простому ЯТП, що представляє фігуру обертання навколо осі коливань Z, та ізотропному по куту обертання. Більш складний потенціал може мати еліптичність по осях, симетрію 3-го або навіть 6-го порядку по куту обертання. Для малих відхилень кута маятника (при теплових коливаннях молекули) можна знехтувати анізотропією потенціалу у його жолобі, що може спостерігатися для великих кутів вигину зв'язків молекул [4]. Для імітації в міжмолекулярному потенціалі спрямованих сил (ПСС), що швидко убивають зі зростанням кута вигину водневого зв'язку молекули, раніше розглядався ПСС для маятника як [10]:

$$U_n = -Ml g U_1^n = -Ml g \cos^n(\Theta), \quad (1)$$

де l , M – довжина та маса маятника, $l = 1$ м, $M = 1$ кг, g – силова константа – прискорення падіння/питома

сила, $g = 10$ м/с², U_1 – кутовий потенціал, n – показник ступеня ПСС ($n = 6...8$, у однорідному полі тяжіння $n = 1$), Θ – кут відхилення маятника від осі рівноваги маятника Z (осі зв'язку) в радіанах.

Для моделювання ЯТП, що має максимум на осі маятника (зв'язку), і мінімум при відхиленні (вигинанні) на деякий кут Θ , було запропоновано ввести в кутовий потенціал взаємодії U_1 (1) добавку типу вейвлета $\Delta U_1 = c \cos(m\Theta)/\exp(s\Theta^2)$ (де параметр ЯТП $c \leq 0,1$). Після підбору коефіцієнтів у кутовому ЯТП, враховуючи середній кут вигину зв'язків у воді [9], було запропоновано наступний вид ЯТП [10]:

$$G_{ЯТ} = -Ml g U_1^{*n} = -Ml g [\cos\Theta - c \cos(8\Theta)/\exp(8\Theta^2)]^8. \quad (2)$$

При розгляді коливань у системах завжди приділяється багато уваги аналізу фазових діаграм коливань системи [11]. У разі наявності нових ступенів свободи для коливань молекул води ми повинні побачити нові особливості для їхніх ФД. Фазові діаграми маятника розглядають залежність швидкості його коливання від величини зміщення. Зазвичай діаграми мають вигляд еліпсу, хоча можуть дещо змінитися у разі нелінійності сил, мати спіральні ділянки, вигини. Для двочастотного маятника ми маємо дві незалежні ФД по його осях - по X та Y, які також зазвичай являються еліпсами.

Однак для двочастотного маятника можливі також змішані ФД (ЗФД), для яких швидкості та зміщення маятника беруться по різних осях його коливань [12]. Тому, якщо обидві частоти по різних осях однакові і гармонійні, ми матимемо пряму, або за наявності зміщення фаз, еліпс чи ще більш складні діаграми. Знак кута середнього нахилу кривої говорить про напрямок обертання маятника навколо осі. У разі наявності нелінійностей діючих сил еліпси будуть спотворені. У разі відмінності частот по осях, ми отримуємо при кратності частот фігури типу Лісажу, що є ознакою появи або зникнення відмінності частот по осях [12]. Також при цьому спостерігаються зміни напрямку обертання маятника на їх різницьевій частоті – частоті биття цих двох частот, що ускладнює траєкторії коливань, дає на діаграмі за великий час моделювання прямокутну область цих коливань.

Якщо при середніх і великих початкових швидкостях маятника в ЯТП [10] коливання відбувалися вище максимуму потенціалу на вісі та були подібні до коливань (НК і ЕПК) у звичайному ПСС (1), то в області малих швидкостей з'явилися значні особливості коливань внаслідок наявності кругового жолоба ЯТП. У жолобі ЯТП з'явилися нові типи коливань: секторні, невпорядковані та впорядковані обертання у жолобі [10]. Ці нові типи коливань обумовлені появою поперечних сил у жолобі, а також дією нецентральных сил. Дані коливання мають нестандартні ФД, розгляд природи та особливостей яких є завданням даної роботи.

Мета та завдання роботи. Метою роботи було проведення комп'ютерного моделювання коливань двочастотного маятника в ЯТП, що має мінімум

потенціалу при деякому куті відхилення маятника, розгляд їх ФД та інших змішаних ФД коливань, їх динаміку. Для цього було поставлені завдання:

– розгляд ФД та ЗФД, їх особливостей для двочастотного маятника в ЯТП,

– пропозиція ФДР для двочастотного маятника в ЯТП, розгляд впливу поперечних коливань у жолобі ЯТП на зміну виду ФД, ЗФД та ФДР для всього діапазону початкових швидкостей маятника,

– розгляд для молекул води умов існування для них поперечних мод коливань в жолобі ЯТП та їх впливу на величину теплоємності для рідкої води.

Основна частина. Модель двочастотного маятника докладно описана в роботі [10] та в попередніх. У моделі вводиться параметр відношення моментів інерції маятника (молекули) по осям $k = I_x/I_y$, рівний у роботі максимальному для молекул води: $k = 3$. Унаслідок меншої довжини маятника (моменту інерції молекул) по осі Y , кутове прискорення по ній буде більшим (в $k^{0.5}$ разів), ніж по осі X . Для випадку малих коливань двочастотного маятника в ПСС виконується співвідношення для частот по осях: $\omega_y/\omega_x = k^{0.25}$, яке з ростом відхилень маятника нелінійно зменшується та для ЕПК стає рівним $\omega_y/\omega_x = 1$. Для початку розрахунків траєкторії коливань задаються початкове зміщення маятника x_0 , початкова швидкість v_{y0} і величина параметра ЯТП c . Показник ступеня ПСС $n = 8$ забезпечує високу спрямованість сил зв'язків по куту відхилення маятника θ . Траєкторії маятника розглядаються на рисунках (вікна a) у проекції на площину XY , що перпендикулярна до його осі коливань Z . Розрахунки траєкторій коливань двочастотного маятника в ЯТП та їх ФД, ЗФД та ФДР проводилися в пакеті *MatLab*.

Для спрощення вигляду траєкторій та діаграм вибиралися варіанти кратності частот поперечних коливань та поздовжніх обертань маятника у жолобі ЯТП та їх періодів $n_n = T_{\parallel}/T_{\perp}$. Тоді криві періодично накладаються одна на одну, стають замкнутими і часто симетричними щодо осей, чи початку координат. Для цього часто необхідно задавати початкову швидкість маятника з точністю до 4-го знака. У разі не кратності частот отримували траєкторії та діаграми, які за час моделювання більш менш рівномірно заповнювали деякі, часом значні, області коливань або фазових діаграм, які були менш наочні та часто більш складні для аналізу.

Оскільки жолоб потенціалу та область траєкторій коливань у ньому близькі до кругових, на графіку траєкторії (рис. 1, a та також вікна a на наступних рисунках) для наочності проведені кола: червона лінія радіусом $R = x_0$ – для положення початкового зміщення маятника, зелена лінія радіусом $R = x_m$ – показує положення мінімуму ЯТП для заданої величини параметра c [10], штрихова – для точок межі максимальних відхилень у розрахунках траєкторії по радіусу R_{max} , пунктирна – для точок межі мінімальних відхилень по радіусу R_{min} траєкторії маятника за час моделювання.

Для траєкторій [10] та діаграм двочастотного маятника в ЯТП спостерігаємо їх велику різноманітність. На рис. 1 представлені класичні ФД

для випадку еліптичних коливань маятника. Даний рисунок, як і ряд наступних, має чотири вікна: у 1-му (a) представлена проекція траєкторії коливань на площину XY , у 2-му (b) – дві ФД: $V_x(x)$ та $y(V_y)$, у 3-му (c) – дві ЗФД: $V_y(x)$ та $y(V_x)$, у 4-му (d) – три ФД від радіусу (дві ФДР та ФДМ – див. далі). Для зручності порівняння ФД з траєкторією, їх зміщення по осі Y діаграми спрямовані по вертикалі. Діаграма $y(V_i)$ – це ФД (ЗФД або ФДР), що повернені відносно діаграм $V_i(x)$ на 90° для візуального розділення пар діаграм по осям. Тому у загальній внутрішній округлий прямокутник перетину двох еліпсів ФД (вікно b) можна вписати траєкторію маятника (вікно a). Бачимо, що ЗФД та ФДР нелінійні, що пов'язано з нецентральністю діючих сил та з показником ступеня ПСС ($n = 8$). Орієнтація діаграм по зміщенням призвела до невідповідності їх орієнтації по швидкостям – для ФД відносно ЗФД та ФДР. Тут і далі для підписів залежностей на графіках маємо: в дужках вказана змінна по горизонтальній осі, нижній індекс підпису вказує на колір даної кривої на графіку: k – чорний, r – червоний, синій – не вказано.

При невпорядкованих обертаннях маятника в жолобі ЯТП, він хаотично змінює напрямком обертання, при секторних коливаннях поблизу осі X – напрямки обертання в деякому секторі змінюються періодично. При впорядкованих обертаннях маятника напрямком обертання в жолобі зберігається і його, як і секторні обертання, легко аналізувати. Для впорядкованих обертань (та для ЕПК) періоди коливань (обертань) маятника вздовж жолоба по обох осях X та Y однакові, на відміну від НК. Невпорядковані обертання зазвичай спостерігаються за малих початкових швидкостей або за малих зміщень від мінімуму ЯТП, які для молекул води в рідкій фазі неактуальні внаслідок малості цих величин. За досить малих початкових швидкостей маятника він повільно рухається вздовж кругового жолоба ЯТП з радіусом x_m і встигає здійснити при цьому велику кількість поперечних коливань. При цьому періоди поперечних коливань слабо змінюються при зміні початкових швидкостей та зміщень, також різні за величиною поперечні до осі жолоба швидкості слабо впливають на середні повздовжні швидкості руху маятника [10], що може свідчати про відносну незалежність поперечних та повздовжних коливань маятника у жолобі ЯТП.

Розглянемо докладніше одне таке обертання маятника у жолобі ЯТП (рис. 2, a) та його ФД за повний оборот, половину та чверть обороту обертання маятника у жолобі. Для повного обороту маятника (рис. 2, b) бачимо замість еліпса складні, з багатьох додаткових малих еліпсів і петель криві на діаграмах і, тому легше розглянути їх особливості для часток періоду обертання. Для ФД вдвічі збільшено масштаб по осі Y , що дозволяє краще розглянути деталі формування еліпсів та псевдоеліпсів на діаграмах. Бачимо, що для парного числа поперечних коливань за повний оборот маятника ($n_n = 22$), діаграму за вдвічі більший час (рис. 2, b - z) можна отримати її дзеркальним відображенням щодо осей X або Y .

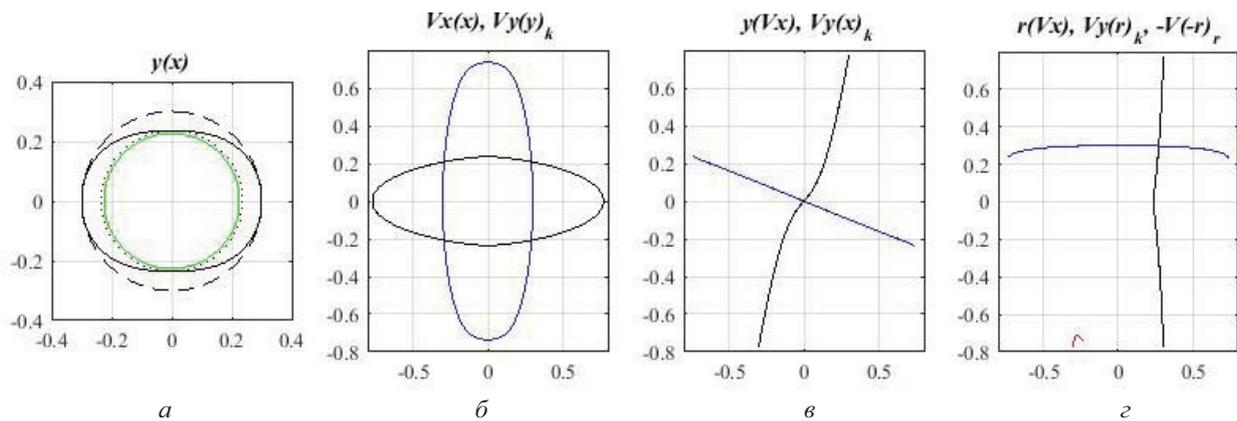


Рис. 1. Еліптичні коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{y0} = 0,772$ м/с: *a* - траєкторія, *б* - ФД, *в* - ЗФД, *г* - ФДР та ФДМ для початкового зміщення $x_0 = 0,3$ м та параметра ЯТП $c = 0,05$.

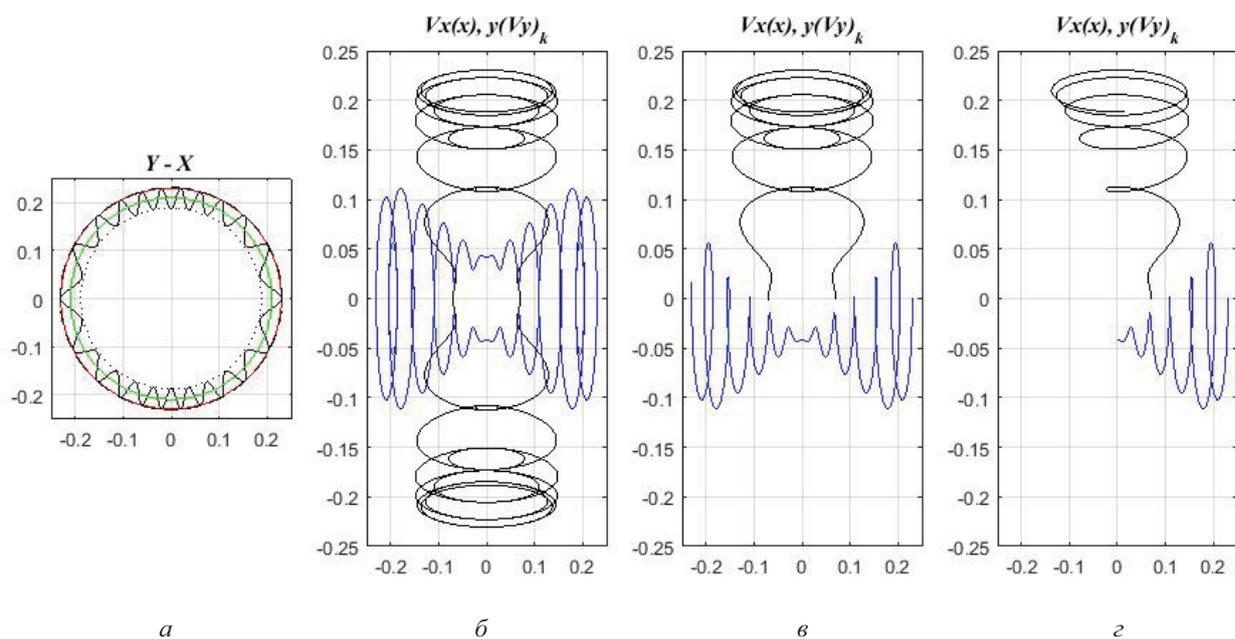


Рис. 2. Коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{y0} = 0,0701$ м/с, для параметрів $x_0 = 0,23$ м, $c = 0,04$ та $n_n = 22$: *a* - траєкторія, *б* - ФД за повний оборот, *в* - за половину і *г* - за чверть оберту маятника.

Бачимо, що ФД (рис. 2, в) по осі Y мають петлі по висоті, та їх місце визначається їх розташуванням на цій осі, а тому причини появи еліпсів та петель треба шукати на траєкторіях. Екстремальним точкам траєкторій уздовж вертикальної осі Y (рис. 2, а) відповідають нульові швидкості $V_y = 0$ на ФД, максимуми швидкості спостерігаються для положення мінімуму потенціалу x_m – на зеленій лінії. Поки наступний мінімум поперечного коливання менший за наступний максимум на траєкторії, швидкість змінює свій знак і ми бачимо еліпси або петлі між цими екстремальними точками на ФД (рис. 2, г). При дзеркальному відображенні щодо осі Y (для парного числа поперечних коливань n_n) дві зустрічні петлі сформуєть псевдоеліпс, а ФД як би робить віртуальне псевдоеліптичне коливання (рис. 2, в). Аналогічні псевдоеліпси бачимо і щодо осі X (рис. 2, б-в), хоч і значно менші. Як тільки траєкторія починає монотонно спадати, зміна знака швидкості припиняється і петлі зникають, крива ФД стає монотонно спадаючою хвилею, не зважаючи на

наявність поперечних коливань. Це відбувається тим швидше, чим менше число поперечних коливань за оберт у жолобі та менша їх амплітуда.

Виникає питання, чи можна побудувати ФД так, щоб побачити всі поперечні коливання у жолобі ЯТП на ній, наприклад, у залежності швидкості від радіусу (від початку координат осей X та Y), для якого поперечні коливання у всіх напрямках як би однакові? Радіус, звичайно, позитивна та обмежена величина, зате ми можемо побачити всі еліпси на ФД, у тому числі для малих зміщень, поблизу осей координат, які на ФД перетворюються на хвилі.

Тому далі було побудовані ФД не від величини зміщень по осі, а ФД від радіусу (ФДР). Були побудовані ФДР для швидкостей по осях $V_x(r)$ і $V_y(r)$ та також для повної швидкості V ($V = \sqrt{V_x^2 + V_y^2}$), яка як і радіус завжди позитивна – є модулем. ФДР $r(V_x)$ і $V_y(r)$ займають по два квадранти діаграми. Відзначимо що швидкості $V_{x,y}$

на ЗФД (вікно *в*) та ФДР (вікно *з*) були спрямовані за своїми осями, на відміну від ФД – вікно *б*. Залежність $V(r)$ – це ФД від модулів величин (ФДМ) – займає один квадрант, який зміною знаків для них $[-V(-r)]$ перенесений на графіку (центральносиметрично) з першого у вільний 3-й квадрант діаграми (рис 3,*з*), колір ФДМ на графіках червоний. Ширини всіх цих діаграм однакові, вони залежить від початкових умов, величин максимального і мінімального радіусів для поперечних коливань. Зі зростанням початкових

швидкості і зміщення маятника ширина області коливань у жолобі ЯТП звичайно збільшується.

На рис. 3 наведено діаграми для даних на рис. 2, але на чотири вікна, як на рис. 1. Для простоти та наочності порівняння діаграм та їх особливостей з їх траєкторією, і за умов мінімізації при цьому великих та симетричних вихідних даних для великої кількості поперечних коливань $n_n = 22$, траєкторії та їх діаграми наведені для чверті періоду обертання маятника в жолобі.

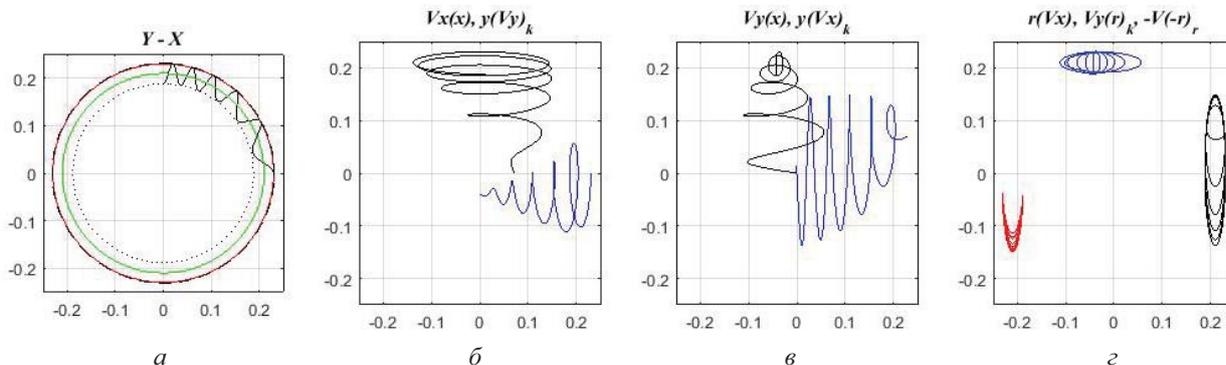


Рис. 3. Коливання маятника у жолобі ЯТП за чверть періоду оберта. Вікна: *а* – траєкторія, *б* – ФД: $V_x(x)$ та $y(V_y)$, *в* – ЗФД: $V_y(x)$ і $y(V_x)$, *з* – ФДР $V_x(r)$ і $r(V_y)$ та ФДМ $-V(-r)$. (Параметри коливань – див. на рис. 2).

Для ФД і ЗФД (рис. 3, *б-в*) бачимо, що еліпси та петлі спостерігаються при тих же зміщеннях по осях, хоча поперечні амплітуди для $x(V_i)$ та $y(V_i)$ в їх швидкостей часто протилежні ($\min(V_i) \leftrightarrow \max(V_i)$). Для ЗФД (рис. 3,*в*) бачимо, що поблизу максимальних значень осі Y швидкість V_x спочатку не змінюється, а потім починає коливатися поблизу цієї величини, що говорить про збереження її середньої величини поблизу осі Y під час руху вздовж жолоба. Потім швидкості V_x і V_y проходять через нуль початку координат при перетині осей X або Y , й далі центральносиметрично змінюють знаки величин, аналогічно до рис. 4,*в*.

Для ФДР (рис. 3,*з*) бачимо замкнені еліпси поперечних коливань. Бачимо певну схожість кривих для швидкостей для ФДР (рис. 3,*з*) і ЗФД (рис. 3,*в*), хоча кольори цих кривих різні. Крива ФДР $V_y(r)$ справа як би розтягнута на ЗФД $V_y(x)$ до початку координат (рис. 3,*в*), що пов'язано зі зміщенням положення поперечних коливань вздовж жолоба при переході від зміщень по осі X до радіусу траєкторії. Таким чином, подробиці формування компактних еліптичних кривих для ФДР добре помітні на ЗФД. Аналогічні подробиці видно і для верхньої кривої ФДР на ЗФД – вздовж її осі Y . Для парного числа поперечних коливань ($n_n = 22$) ЗФД і ФДР за період йдуть повторно у напрямі за своїми ж кривими або симетрично (рис. 2, *б-в*), вигляд залежності ФДР якісно не змінюється. У 3-му квадранті (рис. 3,*з*) бачимо червону криву залежності ФДМ $V(r)$, вона компактна і, але на жаль, часто дає мало додаткової інформації. Обнулення величин V та r на ФДМ можливі у випадку НК; а для неупорядкованих і секторних коливань – лише за швидкістю V .

Для ФДР (рис. 3,*з*) бачимо замкнені еліпси поперечних коливань. Бачимо певну схожість кривих для швидкостей для ФДР (рис. 3,*з*) і ЗФД (рис. 3,*в*), хоча кольори цих кривих різні. Крива ФДР $V_y(r)$ справа як би розтягнута на ЗФД $V_y(x)$ до початку координат (рис. 3,*в*), що пов'язано зі зміщенням положення поперечних коливань вздовж жолоба при переході від зміщень по осі X до радіусу траєкторії. Таким чином, подробиці формування компактних еліптичних кривих для ФДР добре помітні на ЗФД. Аналогічні подробиці видно і для верхньої кривої ФДР на ЗФД – вздовж її осі Y . Для парного числа поперечних коливань ($n_n = 22$) ЗФД і ФДР за період йдуть повторно у напрямі за своїми ж кривими або симетрично (рис. 2, *б-в*), вигляд залежності ФДР якісно не змінюється. У 3-му квадранті (рис. 3,*з*) бачимо червону криву залежності ФДМ $V(r)$, вона компактна і, але на жаль, часто дає мало додаткової інформації. Обнулення величин V та r на ФДМ можливі у випадку НК; а для неупорядкованих і секторних коливань – лише за швидкістю V .

У жолобі потенціалу поблизу найменших початкових швидкостей маятника внаслідок нецентральної сил для двочастотного маятника часто спостерігаються секторні поперечні коливання [10], які симетричні щодо осі X . На рис. 5 показані найпростіші кратні секторні коливання, а на рис. 6 – коливання поблизу максимального сектора коливань, для кращої їхньої наочності – за чверть періоду цих коливань. Бачимо, що ФД та ЗФД (рис. 5) для них мають вигляд дуже відмінний від стандартного еліпсу. Для ЗФД $V_x(y)$ бачимо подвоєння частоти по осі Y («вісімка», $n_{xy} = 2$) для V_x через подвійне проходження мінімуму потенціалу за одне коливання по осі Y . Для ФД $V_y(y)$ бачимо відсутність перетяжки на відміну від «вісімці» $V_x(y)$, оскільки швидкість V_y на осі X ненульова (рис. 5,*б*). Також внаслідок цього бачимо схожі незамкнуті еліпси для діаграм із $V_y(x, r)$ (рис. 5, *в-з*). Також схожі діаграми $V_x(x)$, та $V_x(r)$, хоч їх швидкості на графіках повернуті на 90° (рис. 5,*б* та 5,*з*). Для секторних коливань бачимо обнулення швидкості $V \approx 0$ для ФДМ $V(r)$ у тупикових точках розвернення коливань взад: на рис. 5 – для зовнішньої точки поперечних коливань, на рис. 6 –

Для порівняння з рис. 3, на рис. 4 наведено дані за оборот у жолобі ЯТП для непарного числа поперечних коливань ($n_n = 17$). Бачимо відсутність

для обох точок цих коливань за радіусом, де маємо практично повне гальмування маятника на обох

межах області коливань у жолобі ЯТП.

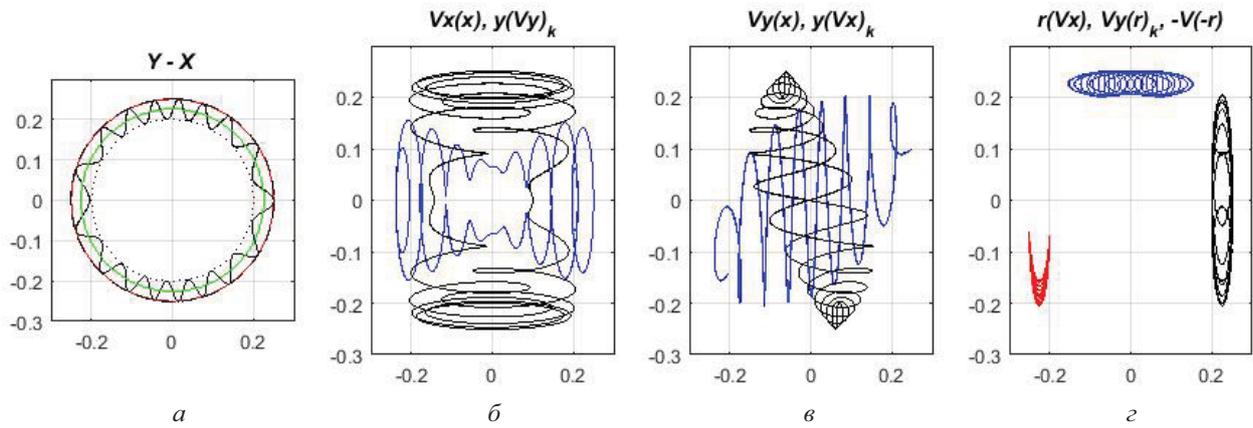


Рис. 4. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{yo} = 0,1$ м/с для параметрів $x_o = 0,25$ м, $c = 0,05$, $n_n = 17$.

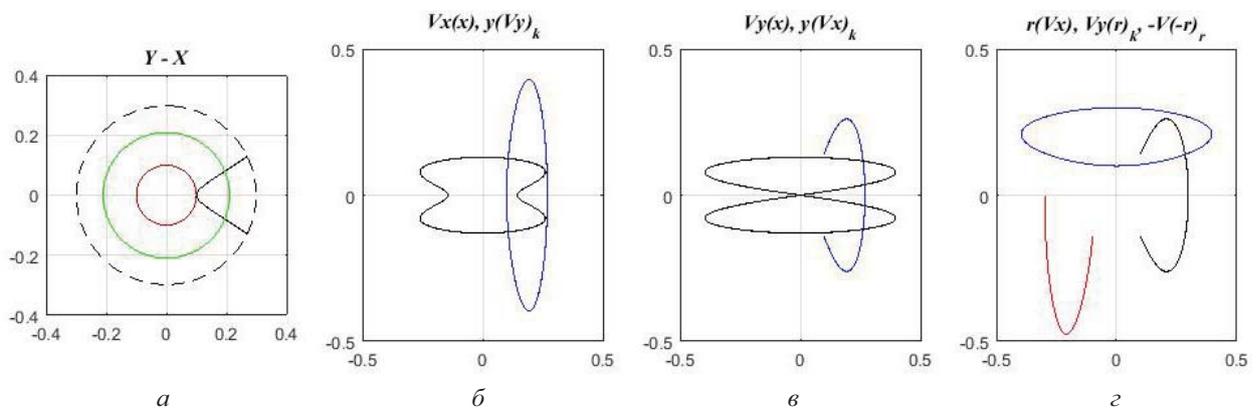


Рис. 5. Найпростіші секторні коливання маятника в жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{yo} = 0,1445$ м/с для параметрів $x_o = 0,1$ м, $c = 0,04$, $n_{xy} = 2$.

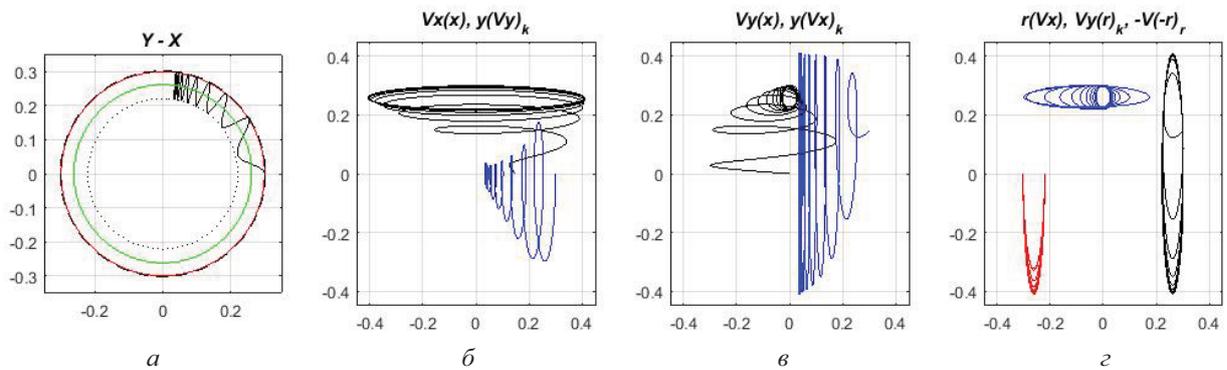


Рис. 6. Секторні коливання маятника в жолобі ЯТП за початковій швидкості $v_{yo} = 0,144$ м/с для параметрів $x_o = 0,3$ м, $c = 0,1$.

На рис. 7 та 8 показані, кратні чотирьом, поперечні коливання: з максимумами (рис. 7, $x_o > x_m$) та мінімумами на осях маятника (рис. 8, $x_o < x_m$). Бачимо, що їхні діаграми у вікнах по осях попарно аналогічні, хоч і помітно різняться в деталях, однак для цих двох випадків вони значно різняться.

У разі наявності в траєкторій максимумів на осях (рис. 7,а) криві, а значить і швидкості, монотонно спадають на осях X та Y до нуля. Тому не

спостерігається еліпсів і петель на ФД і ЗФД, лише для ФДР маємо петлі. Бачимо, що діаграми по осях попарно аналогічні, а невелика їх відмінність – внаслідок анізотропії сил по осях. Бачимо, що ЗФД значно нелінійні внаслідок дії значних поперечних сил у жолобі ЯТП. Для ЗФД та ФДР спостерігаємо «зовнішні» кінці, зумовлені наявністю максимумів для відхилень по радіусу на обох осях.

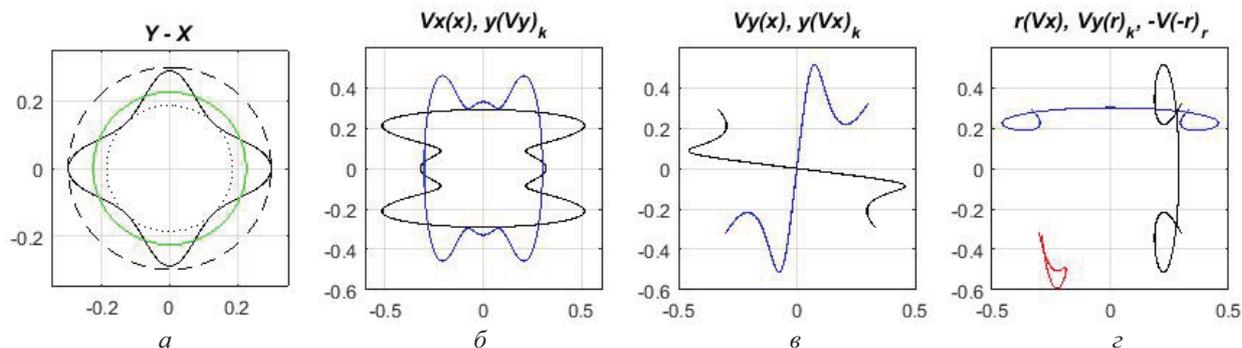


Рис. 7. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{y0} = 0,320$ м/с для параметрів $x_0 = 0,3$ м, $c = 0,05$, $n_n = 4$.

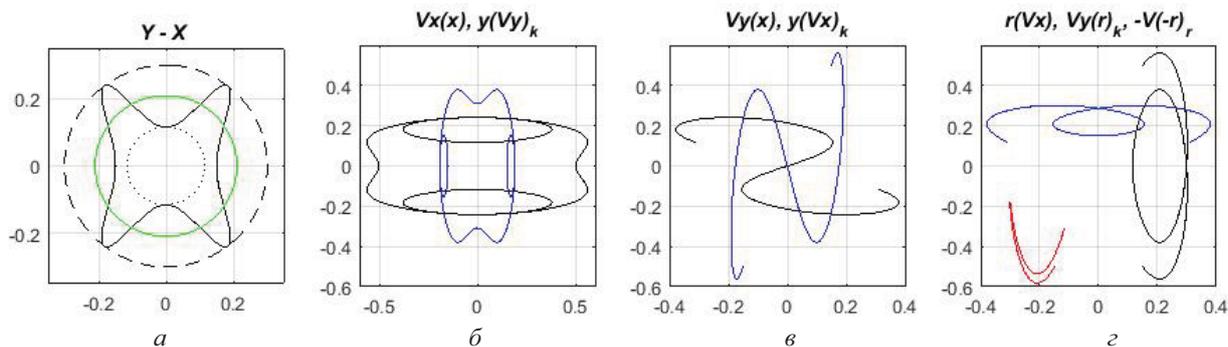


Рис. 8. Коливання маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{y0} = 0,501$ м/с для параметрів $x_0 = 0,15$ м, $c = 0,04$, $k = 2$.

У разі наявності в траєкторії мінімумів на осях (рис. 8,а) криві мають максимуми поблизу кутів $\pm 55^\circ$, а тому на ФД спостерігаються еліпси та хвилі. Для ЗФД та ФДР спостерігаємо повернені «всередину» кінці діаграм, порівняно з рис. 7, що обумовлені наявністю мінімумів на осях для відхилень маятника по радіусу. Діаграми у них також попарно аналогічні, хоча анізотропія сил по осях у них більша, ніж на рис. 7, що видно для ФД за різницею розмірів еліпсів по осях. На ФДР для $n_n \leq 4$ звичайно бачимо петлі – на рис. 8 – по одній у центрі, на рис. 7 – по дві, що за повний оберт у жолобі подвоюється. Для ФДМ $V(r)$ (рис. 8,з) бачимо роздвоєння кривих при R_{min} внаслідок сильної анізотропії величин швидкостей і зміщень для точок внутрішніх мінімумів для траєкторій, що помітно різняться по її осям (рис. 8,а).

Зі подальшим зростанням початкової швидкості маятника та наближенням до критичної точки ЯТП, зростає швидкість у жолобі і тому період поздовжнього обертання та кількість поперечних коливань у ньому зменшується – $n_n = 2 \dots 4$. Їх ФД, ЗФД та ФДР якісно не змінюються, але ФДР стають менш схожими на еліпси, а скоріше на петлі.

Окремим випадком коливань у жолобі ЯТП є стиснуті вздовж осі Y еліптичні траєкторії (рис. 1), що характеризуються найпростішими, без наявності поперечних коливань (нульової амплітуди) у жолобі ЯТП, траєкторіями та діаграмами, при кратності всіх їх частот та фаз. Із наближенням початкового зміщення x_0 до мінімуму ЯТП x_m початкова швидкість маятника для цих еліптичних траєкторій зменшується. Але для його найменших початкових швидкостей стає можливою поява секторних коливань у жолобі ЯТП (рис. 5 і 6).

При подальшому зростанні початкової швидкості маятника, в його критичній точці

кінетична енергія маятника стає більше потенційної бар'єра на осі зв'язку в ЯТП, внутрішня межа жолоба, та й разом з ним він сам, зникає та коливання по осям стають необмеженими та двочастотними НК (рис. 9) [10]. Дана траєкторія близька до фігури Лісажу з відношенням частот по осях $n_{xy} = 5/4$. ФД стали більш близькими до еліпсів. Невелика несиметричність половин ФД (рис. 9,б), з провалом біля максимуму швидкості, пов'язана з близьким подвійним проходженням мінімуму жолоба ЯТП. Бачимо значне ускладнення діаграм в області двочастотних коливань, особливо ЗФД і ФДР. Якщо ЗФД $V_y(x)$ якісно схожа з траєкторією, то ЗФД $y(V_x)$ значно ускладнилась внаслідок більших змін у жолобі для більш низькочастотної швидкості V_x . Ці діаграми подібні до фігур Лісажу, але більш складніші внаслідок появи значних вкладів у швидкість від сил, що діють під час проходження жолоба ЯТП. Области коливань для ЗФД у випадку НК, як і для траєкторій, стали близькими до прямокутних, оскільки обертання маятника навколо осі Z відбуваються в обох напрямках.

В області ЕПК (рис. 10) коливання по осях відбуваються, як і в жолобі ЯТП, на одній частоті, радіуси для точок траєкторій зросли, звичайно $r \geq x_0$ та $r \geq x_m$. Дані траєкторії та їх діаграми сформовані за п'ять періодів коливань. Область коливань замість кругової стала еліптичною, витягнутою вздовж осі Y , як і для коливань у ПСС [12]. Замість еліпсів на ФДР бачимо для поперечних коливань $r(V_x)$ тільки петлі. Внаслідок наявності прецесії для ЕПК маємо $n_n < 2$. Для ФДМ бачимо практично лінійну залежність, що можна пояснити тим, що ці траєкторії лежать поза мінімуму ЯТП – $r \geq x_m$, і тому зменшення швидкості після її максимуму при x_m , без наявності перетину лінії мінімуму ЯТП x_m , немає. Вклади вищих

гармонік для фаз в ЕПК зменшилися порівняно з НК, причому для високочастотної моди коливань по осі Y

$V_y(r)$ вони набагато менші.

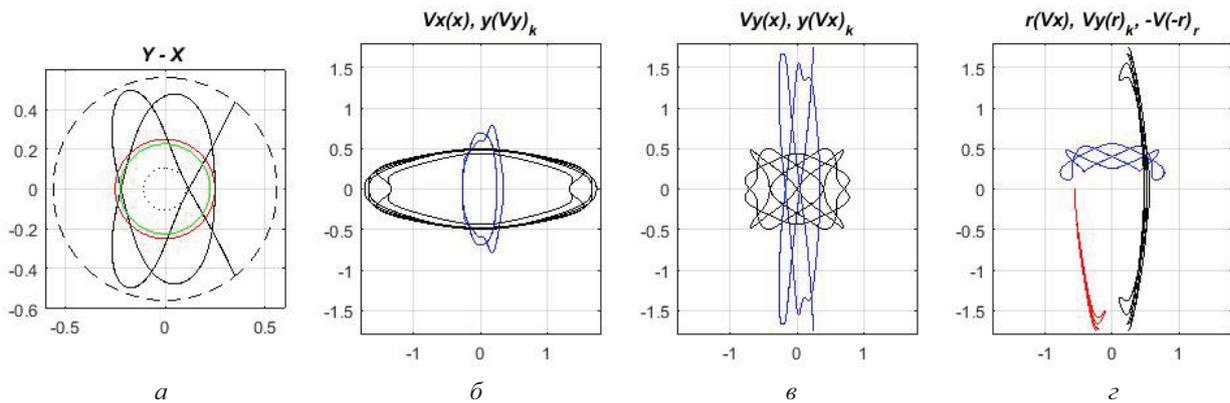


Рис. 9. НК маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{yo} = 1,744$ м/с для параметрів $x_o = 0,25$ м, $c = 0,05$, $n_{xy} = 5/4$.

Особливим випадком ЕПК є еліптичні траєкторії, що характеризуються найпростішими траєкторіями та діаграмами при рівності їх частот по осям. На відміну від коливань у жолобі ЯТП (рис. 1), еліптичні траєкторії у області ЕПК є витугнутими вздовж осі Y .

При початкових зміщеннях маятника $x_o > x_m$, більших за положення мінімуму ЯТП, умови коливань не відрізняються від ЕПК в ПСС [10]. За малих початкових зміщень маятника ($x_o < x_m$) велика можливість невпорядкованих обертань маятника у жолобі ЯТП.

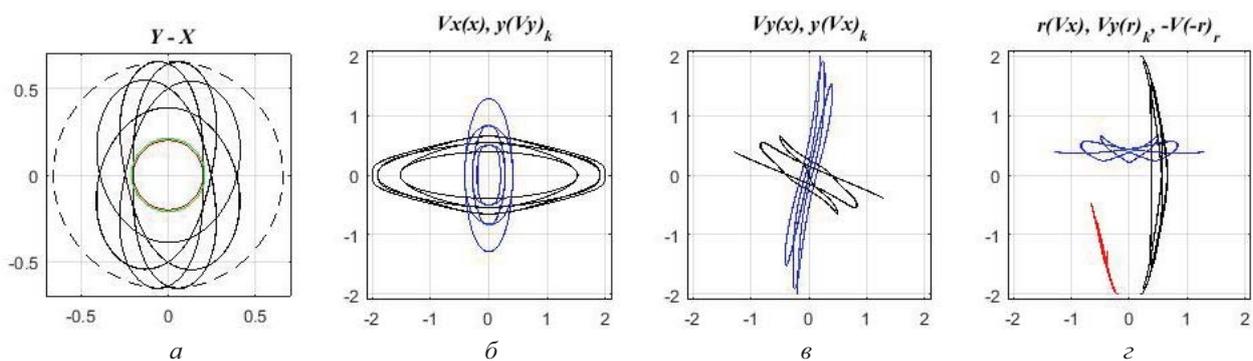


Рис. 10. ЕПК маятника у жолобі ЯТП при початковій швидкості $v_{yo} = 2,003$ м/с для параметрів $x_o = 0,2$ м, $c = 0,04$.

Обговорення результатів. Наявність поперечних коливань у жолобі ЯТП призвела до появи на ФД значних додаткових локальних еліпсів. На ФД спостерігаються еліпси або петлі між точками максимумів та мінімумів сусідніх зубів «шестерень» поперечних коливань траєкторій для відповідної вісі її зміщень. Величина початкової швидкості визначає, для випадку найменших швидкостей, число поперечних коливань за оборот у жолобі ЯТП. Амплітуда поперечних коливань слабо впливає на величину і число еліпсів та петель. У всіх інших випадках ми побачимо петлі або хвилі (рис. 2,в), які будуть тим меншими, чим вони ближчі до початку осі для зміщення на ФД. Їх положення на вісі вказує на їхнє місце (координату) на траєкторії. Коли поперечних коливань мало, мала їх амплітуда і коли точки траєкторії зменшуються монотонно відносно вісі, петлі зникають та залишаються лише хвилі (рис. 7). Тому число додаткових еліпсів на стандартній ФД завжди менше від кількості поперечних коливань за оборот маятника навколо осі.

Під час обговорення результатів розрахунків необхідно розділити область малих швидкостей та область швидкостей, більших за критичну – коли

долається потенційний бар'єр на осі зв'язку. У першому докритичному випадку коливання проходять у кільцевому жолобі ЯТП, і часто основну кінетичну енергію за малих початкових швидкостей та великих початкових зміщень маятника можуть мати поперечні коливання. У другому закритичному випадку коливань – спостерігаються НК, які проходять у прямокутному просторі, що переходить зі зростанням швидкості в еліптичний простір для ЕПК, аналогічно [10]. В області ЕПК відношення періодів поздовжніх і поперечних коливань стає близьким до двох і, за умовами руху, ці коливання тепер фізично зв'язані, не є незалежними і тому немає подвоєння числа ступенів свободи для цих коливань, як у жолобі ЯТП. Для ЕПК вплив сил у жолобі ЯТП часто зовсім відсутній, оскільки траєкторії при цьому звичайно проходять за радіусом далі мінімуму ЯТП x_m (рис. 10,а).

Для спостереження еліпсів для всіх поперечних коливань маятника було запропоновано побудову ФДР (рис. 1,з, 3...10,з). У закритичній області НК та ЕПК для ФДР $V_y(r)$ (рис. 9,з, 10,з) бачимо, що зовсім зникли еліпси біля початку координат, які раніше в них спостерігалися (рис. 3...8,з), хоча для ФДР $V_x(r)$

петлі ще збереглися. В областях НК та ЕПК роль сил гальмування поблизу початку координат значно зменшилася, швидкості V поблизу осі коливань (осі зв'язку) великі (рис. 9,2, 10,2). Траєкторії перестали помітно вигинатися у напрямку від осі, а тому петлі для $V_y(r)$ поблизу початку координат зникли. Крім того, петлі ФДР перестали бути опуклими, скоріше стали як би зворотними, за попереднім шляхом, як на ФДМ. Це, як і відсутність еліпсів на діаграмах, може також свідчати про те, що поперечні коливання в областях НК та ЕПК перестали бути незалежними.

Перехід до ФДР дозволяє отримати еліпси для всіх поперечних коливань для малих, докритичних швидкостей та вважати, що дані еліпси є доказом існування нових незалежних поперечних оберталних коливань. Для закритичних швидкостей можна говорити про зникнення поперечних коливань як незалежних. Тому еліпси та петлі, як повноцінні ФДР нових коливальних оберталних мод, можливо спостерігати лише у області докритичних початкових швидкостей.

ФДМ показує на скільки симетричні траєкторії відносно мінімуму ЯТП x_m , хоча вона часто не несе додаткової інформації, порівняно з ФДР. Однак на ній чітко видно межі змін величин радіусів відхилення траєкторій від початку координат та величин повних швидкостей, наявність на траєкторіях точок зупинки ($V = 0$). Інформація про наявність точок зупинки та повернення маятника на ФДМ проявляється як наявність точок з нульовою швидкістю на залежності $V(r)$ для них та при максимальному відхиленні маятника при цьому від мінімуму потенціала. Вони можуть спостерігатися для НК, секторних коливань, для неупорядкованих коливань поблизу точок зміни напрямку обертання. Але для НК на кратних частотах точки зупинки коливань у ряді випадків, а також за малий час моделювання, можуть бути відсутніми. Для НК за більший час моделювання число кривих зростає й тому стають більш можливими точки з $r \approx 0$ при проходженні траєкторії маятника поблизу початку координат.

Згущення траєкторій поперечних коливань поблизу осі Y , порівняно з віссю X (рис. 2,а), пов'язано в першу чергу з більш високою частотою коливань по цій осі внаслідок меншої довжини двочастотного маятника (моменту інерції для молекули) по цій осі. Для самих малих позовжних швидкостей внаслідок нецентральної сил може спостерігатися гальмування цієї швидкості маятника поблизу осі Y , і навіть його зупинки для секторних (рис. 5, 6) та неупорядкованих коливань [10]. В результаті поблизу осей маятника спостерігатимемо коливання поблизу його «власних» частот, а також коливання на проміжних частотах між ними [4].

Застосуємо одержані результати з коливань двочастотного маятника до розгляду особливостей коливань молекул води у їх реальному ЯТП.

Отримані результати свідчать, що у докритичній області коливань молекул води можна говорити про наявність незалежних поперечних коливань молекул в жолобі ЯТП, як про нові ступені свободи, що ведуть до аномального зростання величини теплоємності води $C_p \approx C_v = n \cdot R$, де $R =$

$8314/18 = 462$ Дж/(кг·К) – питома газова стала води, n – число ступеней свободи молекули (коливальних мод). Перехід коливань у закритичну область веде до відсутності внутрішньої межі «відбиття» для поперечних коливань у жолобі ЯТП, що веде як до зникнення жолобу, так й цих коливань у ньому.

Зникнення поперечних коливань у жолобі ЯТП у закритичній області веде до зменшення кількості ступенів свободи (коливальних мод) молекул води за рахунок відсутності цих коливань як незалежних, що має вести до зменшення величини теплоємності води з нагріванням. Однак цього не спостерігається і тому цей факт може свідчити про відсутність закритичної області коливань для молекул води. Тому можна зробити висновок про наявність досить високого потенційного бар'єру в ЯТП на осі зв'язку, що перешкоджає появі закритичної області коливань для молекул води. Це може говорити про можливо дещо більшу величину параметра ЯТП c , про його можливе зростання до $c = 0,15 \dots 0,2$ для ЯТП (2). Величина цього параметра або іншого аналогічного параметра, що веде до появи максимуму потенціалу молекули на осі та мінімуму потенціалу молекули при величині куту вигину водневого зв'язку, найскоріше визначається взаємодіями молекул, температурою системи і, мабуть, досить постійна, хоча нам зараз і невідома. Можливе, що вона може дещо змінюватися залежно від умов коливань для конкретної молекули.

При виникненні нових колективізованих мод коливань молекул, вони повинні мати енергію, що пропорційна абсолютній температурі, та відповідну нульову початкову швидкість, причому теплові енергії для всіх мод коливань повинні бути статистично рівними. Тому швидкості для коливань молекул мають бути порівняними, а середні енергії всіх мод коливань, у тому числі нових позовжних та поперечних у жолобі ЯТП, рівними.

Коливання з малими початковими відхиленнями ($x_0 < x_m$), під час моделювання, часто ведуть до нестійких та неупорядкованих коливань, наприклад рис. 8, коли дані траєкторії були отримані лише при $k = 2$. Тому постає питання, які початкові відхилення молекули треба вважати більш реальними. Під час отримання надлишкового імпульсу молекула повинна зазнати одночасного впливу стиснення від сусідів. При цьому зв'язки молекули повинні сильно вигнутися по куту, оскільки миттєвий модуль зсуву значно менше модуля стиснення, особливо в рідині. Тому початковий кут, і відповідне відхилення молекули від мінімуму ЯТП, при моделюванні повинен звичайно бути початково більшим за середній кут вигину зв'язку, тобто $x_0 > x_m$.

При високих температурах внаслідок теплового розширення зменшуються сили тяжіння проміж молекулами, аналогічно енергії активації [2]. А внаслідок зростання амплітуд всіх коливань молекул також неможливо говорити про збереження сталості цих сил у часі. Великі амплітуди коливань та флуктуації сил зв'язків при нагріванні призведуть до швидкого нелінійного зменшення цих сил і, зрештою, наявності постійних розривів зв'язків між

молекулами і повного їх розриву та зменшення цих сил до нуля при критичній температурі води.

Прикладом чистих поздовжніх коливань у жолобі ЯТП є стислий еліпс (рис. 1, *a*). Поперечні коливання молекул у такому еліпсі виникають унаслідок взаємодій із сусідніми молекулами та з їх коливаннями або, у моделі, із подальшим зростанням величини початкової швидкості маятника/ молекули. Те, що періоди обертань у жолобі при цьому майже не змінюються [10], може говорити про передачу початкової енергії маятника/молекули до поперечних коливань молекул. Оскільки імпульси під час взаємодій молекул обумовлені насамперед температурою системи, то енергії цих поперечних коливань у жолобі ЯТП, що з'являться внаслідок цих взаємодій, також повинні відповідати середнім тепловим. А тому можна говорити про наявність умов для колективізованого збудження та існування незалежних поздовжніх та поперечних теплових коливань молекул води у жолобі ЯТП.

Підбиваючи підсумки аналізу всіх ФД та ФДР можна стверджувати, що велике число ступенів свободи у молекул води, яке одержане з величини її теплоємності $n = C_p/R = 9$, можна показати як:

– 3 ступеня свободи – трансляційні коливання по трьом осям координат (закон Дюлонга та Пті),

– 3 + 3 ступеня свободи – незалежні поздовжні та поперечні обертальні коливання молекули води у жолобі ЯТП за трьома її осями обертання.

Ідеалізована картина траєкторії маятника та відповідні траєкторії атомів водню молекул води навколо осі зв'язку для кратних коливань ($n_n = 10$) у просторі навколо осі Z , показана на рис. 11. Також на рисунку показано XY -проекція траєкторії маятника, положення кола мінімуму ЯТП на нижній площині рисунку, що аналогічні до рис. 1...10, *a*. Для наочності рисунка число поперечних коливань маятника, їх амплітуди, масштаб осі Z скоріше дещо завишені, порівняно з умовами коливань, що існують для молекул води.

Якщо раніше в [2] вважалось що результуючі траєкторії обертальних коливань атомів водню молекули води навколо осей зв'язків є колами або еліпсами, то на рис. 11 дані траєкторії обертальних коливань молекул у просторі були вточнені наявністю поперечних коливань атомів водню у жолобі нового потенціалу молекул – ЯТП на цих еліптичних траєкторіях.

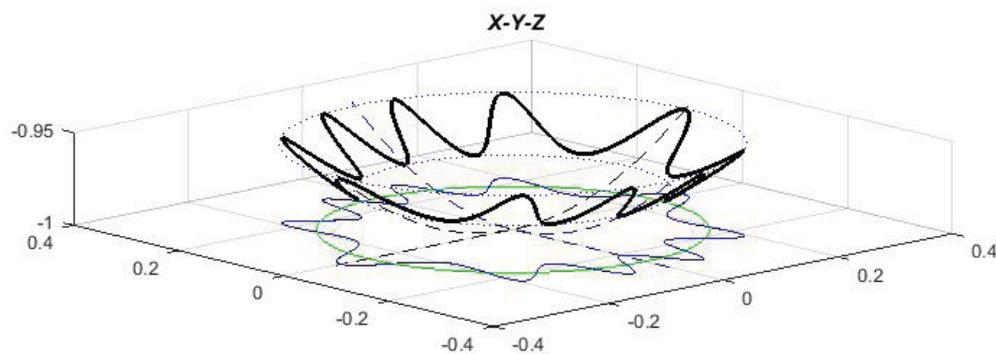


Рис. 11. Ідеалізована траєкторія поперечних коливань маятника (атома водню молекули води навколо осі зв'язку) у просторі та її XY -проекція для початкових параметрів: $x_0 = 0,3$ м, $v_{y0} = 0,197$ м/с, $c = 0,08$ та $n_n = 10$.

Дана ідеалізована картина коливань у жолобі ЯТП відповідає кратним по частотам коливанням атома водню молекули води навколо осі міжмолекулярного зв'язку в постійному зовнішньому полі сил. Вважаючи молекулу води жорсткою, аналогічні коливання має здійснювати й другий атом водню молекули навколо власної осі зв'язку. Однак в силу відмінності потенціалів по осям зв'язків, внаслідок різного оточення сусідніх молекул, відстаней до них, їх змін у часі через коливання сусідніх молекул, наявності сусідніх водних кластерів, коливання молекули відбуватимуться в деякому середньому по її чотирьом зв'язкам потенціалі поля сил. Все це додатково вестиме до розширення частотного спектра коливань молекули в жолобі ЯТП, особливо з урахуванням наявності у неї трьох власних обертальних частот по осям молекули та їх додаткові варіації через умови сусіднього оточення. Оскільки середні швидкості для атомів молекули води повинні бути тепловими і тому досить великими, число поперечних коливань у жолобі ЯТП, у мінімумі потенціалу, за повний оберт

навколо осі не може бути великим [10], як на рис. 2, найкоріше, $n_n = 2...6$.

Розглядаючи всі три можливі варіанти коливань двочастотного маятника та молекули води з її трьома моментами інерції та із їх відношеннями k , одержимо, що повні спектри коливань повинні містити всі три власні частоти по осям і проміжні частоти коливань між ними. Більш низькочастотні поздовжні обертальні коливання в жолобі ЯТП повинні давати додатково внески в спектри коливань молекул води за більш низьких температур. Цей широкий спектр коливань молекул води, для моделі двочастотного маятника в ЯТП, з урахуванням можливого оточення та коливань сусідніх молекул, добре узгоджується з наявністю широкого спектра частот лібраційних коливань молекул води [1]. Якщо обертальні коливання одного атома водню молекули води можуть бути двовимірними, за двома ступіннями свободи, то із врахуванням коливань її другого атома водню, за тетраедричним кутом його зв'язку, можна чекати, що буде автоматично задіяна й третя ступінь свободи для обертальних коливань молекули води.

Звернемо увагу на можливість існування нових кооперативних коливань молекул у воді в її рідкому стані, на умови стійкості амплітуд коливань молекул води із-за втрат енергії коливань внаслідок наявності електромагнітного випромінювання під час коливань її досить великих локальних зарядів q з частотою ω та амплітудою A , що описується формулою [13]:

$$E_{\text{випр}} = A^2 q^2 \omega^4 / 3c^3. \quad (3)$$

Внаслідок малості моментів інерції молекули води та великих енергій міжмолекулярних зв'язків, їх обертальні частоти у льоді високі, порівняно з трансляційними [1], і тому вони швидко загасають. У воді, порівняно з льодом, внаслідок ослаблення сил зв'язків ці частоти стають менш високочастотними. Хоча амплітуди коливань A зростають, але вплив частоти буде постійним і головним.

Оскільки випромінювання енергії обертальних коливань локальних зарядів молекули води після плавлення значно зменшується, коливання молекул стають менш загасаючими, більш пов'язаними між собою механічно, а також перевипромінюванням. Тому обертальні коливання молекул у рідкій воді стають незагасаючими новими колективізованими модами коливань, що ведуть до значного зростання її теплоємності. При одержанні зовнішніх імпульсів від сусідів молекула отримує велику початкову амплітуду коливань, яка, приходячи до рівноваги, загасає пропорційно A^2 . Можна очікувати, що під час багаточастотних обертальних зв'язаних коливань молекула води у середньому буде більше випромінювати на вищих частотах та більше отримувати енергію механічних коливань та енергію випромінювання від сусідів на нижчій частоті.

Властивості води в нанопорах можна очікувати близькими до властивостей «зв'язаної» води. Дійсно в [5] встановлено, що її теплоємність у нанопорах вище 0 °C відповідає закону Дюлонга і Пті та втричі менша, ніж у звичайної «об'ємної» води. Це підтверджує наші міркування [2] про те, що у нанопорах, як й у «зв'язаній» воді, спостерігаються найчастіше лише трансляційні коливання молекул і зазвичай часто повністю пригнічені сусідніми, більш великими за розміром, молекулами обертальні коливання молекул води. Тому теплоємність в харчових продуктах, що звичайно містять до 90% або більше води, десь вдвічі менша ніж у води.

Відповідно до теорії ЕЯТ ефект, аналогічний появі у воді при охолодженні «води низької густини» – із зростанням її об'єму, є обумовленим випрямленням у переохолодженій воді, при низьких температурах водневих зв'язків. Тому наявності жодної іншої компоненти води – «ВНГ» не потрібно. Треба розуміти, що зростання об'єму води при

Список літератури

1. Ейзенберг Д., Кауцман В. Структура та властивості води / пер. з англ. – Л.: Гідрометеоіздат, 1975. 280 с.
2. Малафасв М.Т. Про взаємодії та динаміку молекул у чистій воді / Східноєвропейський журнал передових технологій, Харків. – 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступу: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.

охолодженні зумовлене зменшенням амплітуд та наступним загасанням при цьому обертальних коливань молекул, випрямленням міжмолекулярних зв'язків та значним ростом сил відштовхування між електронними орбіталями сусідніх молекул води у водневих зв'язках у льоді.

Проведений аналіз фазових діаграм коливань маятника в ЯТП говорить, що припущення у роботі [10] про те, що поперечні коливання в жолобі ЯТП можна вважати для молекул води новими модами колективізованих обертальних коливань молекул води та їх новими ступенями свободи, що дають внесок у величину її теплоємності, можна вважати правильним. Але це буде вірним тільки для докритичної області коливань молекул води в жолобі ЯТП. Це, відповідно, потребує існування великих по величині потенційних бар'єрів ЯТП на осях міжмолекулярних зв'язків в молекулі води у всьому температурному діапазоні її рідкого стану.

Висновки

1. Вигляд усіх ФД та ЗФД коливань у новому ЯТП значно змінився та ускладнився. Наявність поперечних коливань маятника при докритичних початкових швидкостях призвело до появи на ФД значних додаткових локальних еліпсів, особливо поблизу максимальних зміщень по осям, що переходять у петлі та хвилі за малих величин зміщень по осям.

2. Запропановані ФДР дозволяють побачити на діаграмі всі еліпси або петлі для поперечних коливань у жолобі ЯТП у області докритичних швидкостей. У закритичній області коливань поперечні коливання у жолобі ЯТП зникають, перестають бути незалежними, й тому еліпси для них на ФДР теж відсутні.

3. Тільки в докритичній області коливань, лише в жолобі ЯТП поперечні коливання молекул води можна вважати новими незалежними модами коливань, що призводять до зростання величини її теплоємності. Однак для цього необхідно, щоб усі коливання молекул води проходили тільки в докритичній області коливань, щоб потенційний бар'єр на осях зв'язків молекул у воді в рідкому стані не зникав та не долався за всіх її температур.

4. Аномально велике число ступенів свободи у молекулі води, що випливає з величини її теплоємності $n = 9$ можна представити як: 3 ступені - трансляційні коливання по осям та 3 + 3 - незалежні поздовжні та поперечні в жолобі ЯТП обертальні коливання молекул води за трьома осями їх обертання для молекул води.

3. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
4. Берсукер І. Б. Ефект Яна – Теллера та вібронні взаємодії у сучасній хімії. – пер. з англ. – М.: Наука, 1987, 344 с.
5. Mallamace, F., Corsaro C., Fazio E., Mallamace D. et al. Specific Heat and Transport Functions of Water / [Int J Mol Sci](https://doi.org/10.3390/ijms21020622). 2020 Jan; 21(2): 622. Published online 2020 Jan 17. DOI: [10.3390/ijms21020622](https://doi.org/10.3390/ijms21020622)

6. Corsaro C., Fazio E. From Critical Point to Critical Point: The Two-States Model Describes Liquid Water Self-Diffusion from 623 to 126 K / *Molecules* .2021 Sep 29;26(19):5899. DOI: 10.3390/molecules26195899.
7. Зельдович Б Я, Суало М. Дж. Двочастотний маятник на платформі, що обертається: моделювання оптичних явищ / УФН. 2004. Т.174. №12, С.1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).
8. Антонченко, В. Я. , Давыдов А. С., Ильин В. В. Основы физики воды – К.: Наук. Думка, 1991. 672 с.
9. Sceats, M. G., Rice S. A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / *J. Chem. Phys.* – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. DOI: 10.1063/1.439560.
10. Малафасев М.Т., Гапонова О.О. Моделювання коливальних молекул води з допомогою моделі двочастотного маятника в Ян - Теллерівському потенціалі./ *Інтегровані технології та енергозбереження*, Харків, 2023, №2, С. 25-44. DOI:10.20998/2078-5364.2023.2.03
11. Вібрації у техніці: Довідник. У 6-ти т. М.: Машинобудування, 1979 - Т. 2. Колювання нелінійних механічних систем / Під ред. І.І. Блехмана. 1979, 351 с.
12. Малафасев М.Т. Аналіз фазових діаграм двочастотного маятника як моделі обертових коливальних молекул води / "ScienceRise", Харків, 2018. – №1 (42)– С. 50–56. (DOI: 10.15587/2313- 8416.2018.121426).
13. Крауфорд Ф. Хвилі. (Беркліівський курс фізики. Том 3) – пер. з англ. – М.: Наука, 1976, 528 с.
5. Mallamace, F., Corsaro C., Fazio E., Mallamace D. et al. Specific Heat and Transport Functions of Water / *Int J Mol Sci*. 2020 Jan; 21(2): 622. Published online 2020 Jan 17. DOI: [10.3390/ijms21020622](https://doi.org/10.3390/ijms21020622)
6. Corsaro C., Fazio E. From Critical Point to Critical Point: The Two-States Model Describes Liquid Water Self-Diffusion from 623 to 126 K / *Molecules* .2021 Sep 29;26(19):5899. DOI: 10.3390/molecules26195899.
7. Zeldovich B. Ya., Sualo M. J. Dvochastotnyy mayatnyk na platformi, shcho obertayet'sya: modelyuvannya optychnykh yavlyshch [Two-frequency pendulum on a rotating platform: modeling of optical phenomena] / *Phys.* 2004. T.174. No. 12, pp. 1337–1354. (DOI: 10.3367/UFNr.0174.200412e.1337).
8. Antonchenko, V. Ya., Davydov A. S., Ilyin V. V. Osnovy fiziki vody [Fundamentals of water physics] - K.: Nauk. Dumka, 1991. 672 p.
9. Sceats, M. G., Rice S. A. The water–water pair potential near the hydrogen bonded equilibrium configuration. / *J. Chem. Phys.* – 1980. Vol. 72, Issue 5. – P. 3236–3262. doi: 10.1063/1.439560.
10. Malafayev N. T. Modelyuvannya kolyvan' molekul vody z dopomohoyu modeli dvochastotnoho mayatnyka v yan - tellerivs'komu potentsiali [Modeling the collision of water molecules using an additional model of a two-frequency pendulum in the Jahn-Teller potential] / *Intehrovani tekhnolohiyi ta enerhozberezhennya*, Kharkiv, 2023, №2, S. 25-44. DOI:10.20998/2078-5364.2023.2.03
11. Vibratsiyi u tekhnitsi: Dovidnyk. U 6-ty t. M.: Mashynobuduvannya, 1979 - Т. 2. Kolyvannya nelineynykh mekhanichnykh system. [Vibrations in technology: Directory. In 6 volumes. V. 2. Oscillations of nonlinear mechanical systems] / Ed. I.I. Blekman. - M.: Mechanical Engineering, 1979, 351 p.
12. Malafayev N. T. Analiz fazovykh diahram dvochastotnoho mayatnyka yak modeli obertal'nykh kolyvan' molekuly vody [Analysis of phase diagrams of a two-frequency pendulum as a model of rotational oscillations of a water molecule] / "ScienceRise", Kharkov, 2018. - No. 1 (42) - P. 50–56. (DOI: 10.15587/2313-8416.2018.121426).
13. Crawford F. Waves. (Berkeley Physics Course. Volume 3) Jr. - Mcgraw-Hill Book Comp. (1968), 600 p.

References (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). The structure and properties of water. Oxford University press, 308.
2. Malafayev, N. T. (2011). Pro vzayemodiyi ta dynamiku molekul u chystiyi vodi. / *Skhidnoyevropeys'kyi zhurnal peredovykh tekhnolohiy*, Kharkiv. 52, №4/8, 48–58. Available at: <http://journals.urau.ua/eejet/article/view/1465/1363>
3. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
4. Bersuker, I. (1984). The Jahn-Teller Effect and Vibronic Interactions in Modern Chemistry. Plenum. New York, 319.

Надійшло (received) 24.02.2024

Відомості про авторів / About the Authors

Малафасев Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay) – кандидат фізико-математичних наук, доцент, кафедра фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін. Харківський державний університет харчування та торгівлі. м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X> – e-mail: mnt949@gmail.com

Гапонова Олена Олександрівна (Gaponova Olena) – кандидат технічних наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9959-355X>; e-mail: gaponova.czn@gmail.com

Рябова Ірина Борисівна (Riabova Irina) – кандидат технічних наук, професор кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів. Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут", г. Харьков, Украина; ORCID : <https://orcid.org/0000-0003-3426-1842> Riabova Irina; e - mail : irina.byalaja@gmail.com