

**П. М. Красильников**

**Курс теоретической физики**

для биофизиков

(классическая механика, колебания, волны, диэлектрики и др.)

*регулярно обновляемый курс лекций, читаемый на  
Биологическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова  
студентам-биофизикам*

начат в 2009 г.

# Оглавление

Введение . . . . .	3
<b>1 Формализм классической механики</b>	<b>8</b>
1.1 Элементы вариационного вычисления . . . . .	8
1.2 Уравнение Лагранжа . . . . .	14
1.2.1 Степени свободы, связи, обобщенные координаты и перемеще- ния. . . . .	14
1.2.2 Принцип виртуальной работы . . . . .	16
1.2.3 Принцип Даламбера . . . . .	17
1.2.4 Принцип наименьшего действия Гамильтона . . . . .	18
1.3 Система материальных точек . . . . .	20
1.4 Обобщенно-потенциальные силы . . . . .	20
<b>2 Задача двух тел</b>	<b>21</b>
<b>3 Неинерциальные системы отсчета</b>	<b>22</b>
<b>4 Динамика твердого тела</b>	<b>23</b>
<b>5 Колебания систем со многими степенями свободы</b>	<b>24</b>
5.1 Нормальные координаты и нормальные частоты системы связанных осцилляторов. . . . .	24
5.1.1 Связанность осцилляторов. Перекачка энергии. . . . .	27
<b>6 Нелинейные колебания</b>	<b>30</b>
<b>7 Параметрические и автоколебательные системы</b>	<b>31</b>
<b>8 Колебания распределенных систем</b>	<b>32</b>
<b>9 Звук</b>	<b>33</b>
<b>10 Электромагнитные волны</b>	<b>34</b>
<b>11 Статическая диэлектрическая проницаемость.</b>	<b>35</b>
11.1 Формула Клаузиуса - Мосотти. . . . .	36
11.2 Формула Дебая. . . . .	39
11.3 Теория Онзагера. . . . .	41
11.4 Теория Кирквуда. . . . .	46
<b>12 Распространение волн в диспергирующих средах</b>	<b>50</b>

<b>13 Элементарная теория излучения и спектров</b>	<b>51</b>
<b>14 Водородная связь</b>	<b>52</b>
14.1 Определение и основные характеристики соединений с водородными связями. . . . .	52
14.1.1 Некоторые свойства соединений с водородными связями. . . . .	54
<b>15 Вода и ее свойства.</b>	<b>55</b>
15.1 Некоторые "аномальные" свойства воды. . . . .	55
15.1.1 Плотность. . . . .	55
15.1.2 Сжимаемость. . . . .	56
15.1.3 Теплоемкость. . . . .	56
15.2 Диэлектрические свойства воды. . . . .	57
<b>16 Справочник</b>	<b>59</b>
16.1 Эталоны . . . . .	59

## Введение

В силу ряда как объективных, так и субъективных причин студенты-биологи, в том числе и студенты-биофизики, испытывают чувство "первобытного страха" при изучении физики. Это глубокое чувство, порождающее устойчивое неприятие данного предмета, успешно "культивируется" в период школьного обучения и, как правило, сохраняется в течении всей жизни. Преодолеть этот барьер "неприятия" при необходимости преподавания физики такой аудитории весьма непросто, а при устойчивом отсутствии желания или мотивации у студентов вообще невозможно. Тем не менее все же имеет смысл делать попытки в этом направлении, т.к. опыт показывает, что иногда имеют место отдельные случаи "просветления". Следовательно, если подмножество "просветленных" или "новообращенных" студентов будет не пусто, то уже одно это можно считать неплохим достижением.

Основная причина такого отношения студентов-биологов к физике кроется, конечно, в непонимании ими сути физических явлений и закономерностей, причиной которого является, с одной стороны, отсутствие достаточной базы элементарного образования, и, с другой стороны, неразвитость логического мышления. Характерным показателем этого является то, что изучение математики у большинства студентов также вызывает значительные затруднения. Я далек от мысли, что данный курс может как-либо существенно повлиять на сложившуюся ситуацию, однако мой опыт преподавания физики в "не профильной" аудитории показывает, что приложенные усилия порой приносят "плоды просвещения".

Пробить барьер "неприятия" можно только с помощью интенсивной интеллектуальной работы, результатом которой будет **понимание**, которое, в свою очередь, может даже стимулировать рост интереса к данному предмету. Объяснить что-либо "на пальцах" так, чтобы непосвященному стала понятна суть, вообще говоря, вполне посильная задача для преподавателя. Однако этого совершенно недостаточно для студента – будущего специалиста. Студент должен овладеть знаниями на таком уровне, чтобы он мог самостоятельно применять их на практике. Достижение такого уровня – существенно более сложная задача, решение которой зависит в первую очередь от усилий самого студента. Ведь, как известно, **"научить человека чему бы то ни было невозможно – человек может научиться только сам."** В связи с этим основной задачей данного курса является такое изложение материала, которое помогло бы читателю не только понять суть рассматриваемых явлений, но и побудило бы к самостоятельному изучению предмета.

В качестве примера, иллюстрирующего суть проблемы, обсудим две задачи, которые предлагались на Физическом факультете МГУ в качестве задач вступительного экзамена. Первая из них формулируется следующим образом.

**В бочке с водой в вертикальном положении плавает пробирка массы  $M$ . В пробирку падает кусочек пластилина массы  $m$ . Пролетев по вертикали расстояние  $h$ , он прилипает ко дну пробирки. Пренебрегая трением, найти частоту и амплитуду колебаний пробирки, если площадь ее поперечного сечения равна  $S$ .**

Решение этой задачи вызвало у студентов-биофизиков 2-го курса существенные затруднения. Вместе с тем решение этой задачи находится весьма просто, хотя эта простота, конечно, основана на хорошем понимании физики явления.

Суть явления состоит в следующем. Пластилиновый шарик, упав на дно пробирки, прилипает к нему, следовательно, мы можем считать удар шарика о дно пробирки абсолютно неупругим (см. рис.1). Согласно закону сохранения импульса,

который, естественно, выполняется в данной ситуации, сразу запишем равенство

$$mv = (m + M)V,$$

где  $v$  - скорость шарика в момент удара,  $V$  - скорость пробирки с прилипшим шариком сразу после удара. В силу того, что шарик упал на дно пробирки с высоты  $h$ , из закона сохранения энергии сразу получим выражение для скорости шарика в момент удара

$$v = \sqrt{2gh},$$

где  $g$  - ускорение свободного падения. Следовательно, для скорости пробирки с шариком сразу после удара получим выражение

$$V = \frac{m}{m + M} \sqrt{2gh}.$$

Это самое простое, то, что лежит на поверхности.

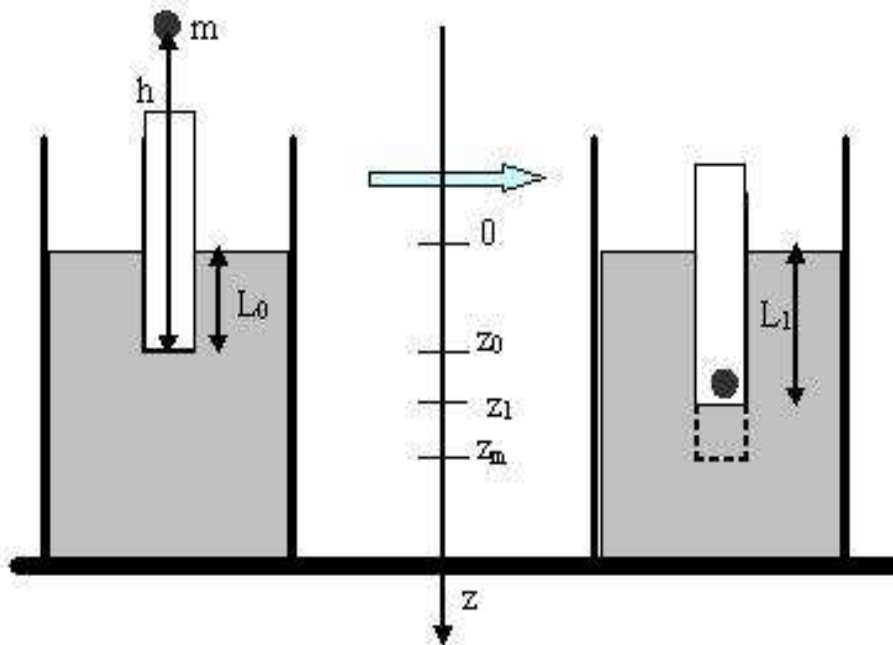


Рис. 1: Пластмассовый шарик падает в плавающую пробирку.[fig1]).

Очевидно, что после падения шарика в пробирку возникнут колебания пробирки вдоль вертикальной оси. В силу того, что мы пренебрегли трением колебания эти будут незатухающими. Какова природа возвращающей силы, обуславливающей эти колебания? Очевидно, что это архимедова сила. Закон Архимеда гласит, что на тело, погруженное в жидкость, действует выталкивающая сила, равная весу вытесненной жидкости. Для того, чтобы аккуратно ввести эту силу в нашу задачу, мы должны ввести сначала систему отсчета. У нас одномерная система, т.к. колебания совершаются только вдоль вертикальной прямой. Направим ось  $z$  вдоль этой прямой, задавая положительное направление произвольно, например, как показано на рис.1. Тогда, погружение пробирки на глубину  $z$  приведет к вытеснению жидкости в объеме  $Sz$ , где  $S$  - площадь поперечного сечения пробирки. Следовательно, вес вытесненной жидкости будет равен  $|F_A| = \rho g Sz$ . Если пробирка пустая, то сила Архимеда уравновесит ее вес, когда она погрузится на глубину  $z_0 = L_0$ . Однако (!),

если в пробирке лежит шарик, то сила Архимеда уравновесит ее при погружении на большую величину  $z_1 = L_1$ , т.к. масса пробирки с шариком больше, чем масса пустой пробирки. Это вполне очевидно! Вместе с тем, именно в этом пункте сокрыта "изюминка" этой задачи, которую трудно заметить, если не владеть культурой физического мышления.

Действительно, для описания колебаний нам удобно помещать начало координатной системы в точку, соответствующую положению равновесия осциллятора. До падения шарика в пробирку такой точкой была  $z_0$ , однако, после падения шарика в пробирку и прилипания к ее дну положение равновесия мгновенно (!) изменилось, перейдя в точку  $z_1$ . Здесь, конечно, важно то, что геометрия самой пробирки не изменилась, а только увеличилась ее эффективная масса. Таким образом, колебания пробирки с шариком будут происходить относительно точки  $z_1$ . Такое изменение положения равновесия колебательной системы означает, что в начальный момент времени, который мы свяжем с моментом падения шарика в пробирку, наша колебательная система – пробирка с шариком, находилась не в положении равновесия, а была смещена относительно него на величину  $\Delta z = L_1 - L_0$ .

Теперь мы обладаем всей необходимой информацией, чтобы применить закон сохранения энергии, на основании чего и определим амплитуду колебаний. Помещая начало отсчета для координаты осциллятора в точку  $z_1$ , мы можем записать

$$\frac{1}{2}\rho g S z_m^2 = \frac{1}{2}\rho g S (\Delta z)^2 + \frac{1}{2}(m + M)V^2,$$

где  $z_m$  искомая амплитуда колебаний, отсчитываемая от точки  $z_1$ , а остальные величины нам известны:  $L_0 = M/(\rho S)$ ,  $L_1 = (m + M)/(\rho S)$ , следовательно,  $\Delta z = m/(\rho S)$ . Подставляя сюда выражение для скорости  $V$  и проводя элементарные преобразования, получим

$$z_m = \left( \frac{m}{\rho S} \left( \frac{m}{\rho S} + \frac{2mh}{m + M} \right) \right)^{\frac{1}{2}}.$$

Частота колебаний определяется элементарно, т.к. нам известен коэффициент "жесткости" осциллятора и его масса. Действительно, коэффициент жесткости  $k = \rho g S$ , что следует из вида "упругой" силы (силы Архимеда)  $F = -kz = -\rho g S z$ . Знак минус в этом выражении отражает возвращающий характер "упругой" силы: если пробирка опустится ниже отметки  $z_1$ , то возрастет сила Архимеда и вытолкнет ее обратно, если же пробирка поднимется выше этой отметки, то сила Архимеда станет меньше веса пробирки с шариком и она, под действием собственного веса, опустится обратно. Следовательно, циклическая частота колебаний имеет вид

$$\omega = \sqrt{\frac{\rho g S}{m + M}}.$$

Таким образом, "изюминка" этой задачи состоит в учете смещения положения равновесия колебательной системы. Однако это не единственная "изюминка". Интересно сравнить начальную энергию системы  $E_0 = mgh$  и энергию колебаний  $E_v = \frac{1}{2}kz_m^2$ . Проведя несложные выкладки, получим, что при условии

$$h < \frac{m(m + M)}{2\rho S M}$$

энергия, запасенная в осцилляторе, будет превосходить начальную энергию, т.е. будет  $E_0 < E_v$ . Этому условию легко удовлетворить. Например, при  $m=10$  г,  $M=100$

$g, S=1\text{см}^2, \rho = 1 \text{ г/см}^3$  (вода), это энергетическое неравенство будет выполняться, если высота падения шарика будет меньше 5,5 см. В связи с этим возникает вопрос, нет ли здесь противоречия с законом сохранения энергии? Если нет, то откуда возникает дополнительная энергия? Куда эта энергия девается, если высота падения шарика превышает критическую отметку?

Для того, чтобы ответить на эти вопросы необходимо рассмотреть энергетический баланс **полной** механической системы. Во-первых, вычислим тепловые потери  $Q$  при неупругом ударе шарика о дно пробирки. Это легко оценить, т.к. мы знаем начальную кинетическую энергию пробирки с шариком, тогда

$$Q = mgh - \frac{1}{2}(m + M)V^2 = mgh - \frac{m^2gh}{m + M} = \frac{M}{m + M}mgh.$$

Сумма колебательной и тепловой энергий равна

$$W_{full} = \frac{1}{2}kz_m^2 + Q = mgh + \frac{1}{2}mg\frac{m}{\rho S}.$$

Это полная энергия нашей механической системы. За счет чего она возросла? Очевидно, что она возросла благодаря работе сил тяжести и Архимеда, но на каком участке пути? В силу того, что в начальный момент пустая пробирка была уравновешена силой Архимеда, то движение системы обусловлено только появлением дополнительной массы - массы шарика. Работа этих сил совершается на пути  $\Delta z$ , т.е.

$$A = \int_0^{\Delta z} (mg - \rho g S z) dz = \frac{1}{2}mg\frac{m}{\rho S}.$$

Сумма потенциальной энергии шарика в начальном состоянии и работа сил равна полной энергии системы

$$mgh + A = W_{full},$$

чем и исчерпывается ответ на поставленный вопрос. Таким образом, соотношение между энергиями  $E_0$  и  $E_v$  определяется соотношением между величинами  $Q$  и  $A$ , т.е. между тепловыми потерями при неупругом ударе и работой силы тяжести против силы Архимеда.

Рассмотрим теперь другую задачу.

**На гладкой горизонтальной поверхности лежит доска массы  $M$ . На конец доски кладут шайбу массы  $m$ , которой ударом сообщают скорость  $v_0$  вдоль доски к ее противоположному концу. Коэффициент трения шайбы о доску равен  $\mu$ . На какое расстояние от исходного положения переместится по доске шайба, если известно, что шайба не соскальзывает с доски?**

Эта задача решается также с помощью законов сохранения импульса и энергии. Однако для их грамотного применения необходимо ясно понимать суть физического явления, представленного в условии этой задачи. Поставим вопрос, что будет происходить после того, как шайба остановится, оставаясь на доске? Ответ очевиден, доска вместе с шайбой будут двигаться равномерно и прямолинейно, т.к. между доской и столом нет трения, т.к. поверхность гладкая. С какой скоростью будет происходить это движение? Пытаясь ответить на этот вопрос, можно прийти к пониманию того, что в данной задаче мы имеем дело с ситуацией абсолютно неупругого удара, только сам удар растянут во времени, а передача импульса замедлена,

т.к. обуславливается силой трения, а не силами, связанными с деформацией тела, как это бывает обычно. Если это понять, то все остальное становится достаточно тривиальным. Действительно, из закона сохранения импульса

$$mv_0 = (m + M)V$$

получим конечную скорость доски с шайбой

$$V = \frac{m}{m + M}v_0.$$

Тепловой эффект соударения составит величину

$$Q = \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{1}{2}(m + M)V^2 = \frac{1}{2}mv_0^2 \frac{M}{m + M}.$$

Эта энергия равна работе силы трения  $A_{fric} = \mu mgL$  между шайбой и доской, т.е.

$$\mu mgL = \frac{1}{2}mv_0^2 \frac{M}{m + M},$$

откуда сразу получаем

$$L = \frac{Mv_0^2}{2\mu g(m + M)}.$$

Приведенные примеры наглядно показывают, что (1) физические задачи решаются не "по формуле", что часто приходится слышать, а при помощи физических законов, которые необходимо знать, (2) для решения конкретной задачи требуется ясное понимание сути данного физического явления, (3) необходимо достаточно свободное владение математическим аппаратом и (4) совершенно необходимо уметь рассуждать, т.е. мыслить логически, задавая себе определенные вопросы и находя ответы на них.



# Глава 1

## Формализм классической механики

### 1.1 Элементы вариационного вычисления

Существует класс задач, которые условно можно назвать "задачи на экстремум". Например, найти кратчайшее расстояние между заданными точками на некоторой поверхности, или вычислить минимальную поверхность вращения, образуемую кривой, проходящей через две заданные точки, или, например, известная задача о брахистохроне. Подобные задачи решают с помощью методов вариационного исчисления.

**Уравнение Эйлера.** Рассмотрим следующую задачу: требуется найти такую кривую  $y(x)$ , которая на отрезке  $x_1 \leq x \leq x_2$  реализует экстремум криволинейного интеграла от заданной функции  $f(y, y', x)$ , где  $y' = dy/dx$ . Таким образом, надо найти экстремум интеграла  $S$

$$S = \int_{x_1}^{x_2} f(y, y', x) dx.$$

Величина  $S$  представляет собой частный вид так называемого функционала.

*По определению величина  $v$  называется функционалом, зависящим от функции  $y(x)$  (обозначается  $v = v[y(x)]$ ), если каждой функции  $y(x)$  из некоторого класса функций соответствует число  $v$ . Приращением или вариацией  $\delta v$  аргумента  $y(x)$  функционала  $v[y(x)]$  называется разность между двумя функциями  $\delta y = y(x) - y_1(x)$ , при этом предполагается, что  $y(x)$  меняется произвольно в некотором классе функций.*

Мы рассматриваем только такие кривые  $y(x)$ , которые проходят через заданные точки  $x_1$  и  $x_2$ , т. е.  $\forall y(x)$  выполняются равенства

$$y(x_1) = y_1, \quad y(x_2) = y_2.$$

Рассмотрим однопараметрическое семейство кривых

$$y(x, \beta) = y(x, 0) + \beta \eta(x),$$

где  $\eta(x)$  - любая функция  $x$ , которая обращается в ноль при  $x = x_1$  и  $x = x_2$ , т. е.

$$\eta(x_1) = \eta(x_2) = 0.$$

Функция  $y(x, \beta)$  называется пробной функцией, а искомая функция  $y(x)$  получается из пробной при  $\beta = 0$ . Для пробной функции интеграл  $S$  будет параметрически зависеть от  $\beta$ , т. е.

$$S(\beta) = \int_{x_1}^{x_2} f[y(x, \beta), y'(x, \beta), x] dx.$$

Условие экстремума этого интеграла, как функции  $\beta$ , имеет вид

$$\left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right)_{\beta=0} = 0.$$

Легко получить выражение для этой частной производной

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial f}{\partial y} \frac{\partial y}{\partial \beta} + \frac{\partial f}{\partial y'} \frac{\partial y'}{\partial \beta} \right] dx.$$

Рассмотрим интеграл от второго слагаемого и, применяя интегрирование по частям, получим

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial f}{\partial y'} \frac{\partial y'}{\partial \beta} dx = \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial f}{\partial y'} \frac{\partial^2 y}{\partial \beta \partial x} dx = \frac{\partial f}{\partial y'} \frac{\partial y}{\partial \beta} \Big|_{x_1}^{x_2} - \int_{x_1}^{x_2} \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial y'} \right) \frac{\partial y}{\partial \beta} dx.$$

В силу того, что все кривые семейства  $y(x, \beta)$  проходят через точки  $(x_1, y_1)$  и  $(x_2, y_2)$ , которые по определению принадлежат искомой кривой, то эти точки неподвижны по параметру  $\beta$  и, следовательно,

$$\frac{\partial y}{\partial \beta} \Big|_{x_1} = \frac{\partial y}{\partial \beta} \Big|_{x_2} = 0.$$

С учетом этого для частной производной получаем следующее выражение

$$\frac{\partial S}{\partial \beta} = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} \right] \frac{\partial y}{\partial \beta} dx.$$

По своему смыслу вариация не отличается от дифференциала, т. е.

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right) \Big|_{\beta=0} \delta \beta$$

$$\delta y = \left( \frac{\partial y}{\partial \beta} \right) \Big|_{\beta=0} \delta \beta$$

$$\delta y' = \left( \frac{\partial y'}{\partial \beta} \right) \Big|_{\beta=0} \delta \beta$$

Тогда, получим

$$\delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial \beta} \right) \Big|_{\beta=0} \delta \beta = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} \right] \left( \frac{\partial y}{\partial \beta} \right) \Big|_{\beta=0} \delta \beta dx$$

или, с учетом выражения для  $\delta y$ ,

$$\delta S = \int_{x_1}^{x_2} \left[ \frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} \right] \delta y dx.$$

В силу того, что  $\delta y$  произвольная вариация функции  $y(x)$ , получающаяся при варьировании параметра  $\beta$  около значения  $\beta = 0$ , то  $\delta S$  будет равно нулю при выполнении условия

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} = 0 \quad (1.1)$$

В вариационном исчислении это уравнение называется уравнением Эйлера (было опубликовано в 1744 году). Таким образом, интеграл  $S$  будет иметь экстремум только для таких кривых  $y(x)$ , которые удовлетворяют уравнению Эйлера. Интегральные кривые уравнения Эйлера  $y = y(x, C_1, C_2)$  называются экстремалами.

**Частные случаи уравнения Эйлера.** Представим уравнение Эйлера в развернутом виде

$$f_y - f_{y'x} - f_{y'y'} - f_{y'y''} = 0.$$

1. Рассмотрим случай, когда функция  $f$  **не зависит явно от  $x$** , т. е.  $f = f(y, y')$ . В этом случае  $f_{y'x} = 0$  и уравнение Эйлера упрощается

$$f_y - f_{y'y'} - f_{y'y''} = 0.$$

Домножив это уравнение на  $y'$ , можно заметить, что получившееся выражение сворачивается в более компактное

$$\frac{d}{dx} (f - y' f_{y'}) = 0,$$

что легко проверить непосредственным дифференцированием. Следовательно, если функция  $f$  явно не зависит от  $x$ , то уравнение Эйлера имеет первый интеграл

$$f - y' f_{y'} = C_1, \quad (1.2)$$

где  $C_1$  - постоянная. В силу того, что это уравнение первого порядка не содержит явно  $x$ , то дальнейшее интегрирование может быть произведено путем разрешения его относительно  $y'$  и разделения переменных или путем введения параметра (т.е. заменой переменной).

2. Если  $f$  **зависит только от  $y'$** , т.е.  $f = f(y')$ , то уравнение Эйлера имеет вид

$$f_{y'y''} = 0,$$

которое распадается на два уравнения

$$y'' = 0,$$

имеющее решение

$$y(x) = C_1 x + C_2,$$

и уравнение

$$f_{y'y'}(y') = 0,$$

имеющее решение

$$y(x) = kx + C.$$

Отсюда следует, что в случае  $f = f(y')$  экстремалами являются всевозможные прямые линии. Коэффициенты определяются из условия прохождения этих прямых через заданные точки.

3. Если **функция  $f$  явно не зависит от  $y$** , т.е.  $f = f(x, y')$ , то уравнение Эйлера принимает вид

$$\frac{d}{dx} f_{y'} = 0,$$

откуда сразу следует первый интеграл

$$f_{y'} = C_1.$$

Дальнейшее интегрирование зависит от вида функции  $f(x, y')$ .

#### Примеры.

1. *Кратчайшее расстояние между двумя точками плоскости.*

Элемент дуги плоской кривой

$$ds = \sqrt{dx^2 + dy^2} = \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Полная длина

$$S = \int_1^2 ds = \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Следовательно, функция  $f = \sqrt{1 + y'^2}$ . В силу того, что эта функция зависит только от  $y'$ , то экстремалами уравнения Эйлера будут прямые

$$y = C_1 x + C_2.$$

Кривые, реализующие кратчайшее расстояние между двумя точками заданной поверхности, называются **геодезическими** линиями этой поверхности.

2. *Минимальная поверхность вращения.*

Рассмотрим поверхность, получаемую вращением некоторой кривой  $y(x)$ , проходящей через две заданные точки, вокруг оси  $y$ :  $(x_1, y_1)$ ;  $(x_2, y_2)$ . Надо найти такую кривую  $y(x)$ , для которой площадь поверхности фигуры вращения будет минимальной.

Площадь элементарной полоски поверхности фигуры вращения можно определить как площадь боковой поверхности цилиндра радиуса  $x$  и высотой  $dh = \sqrt{1 + y'^2} dx$ , т.е.

$$ds = 2\pi x \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Тогда площадь поверхности будет

$$S = 2\pi \int_1^2 x \sqrt{1 + y'^2} dx.$$

Отсюда следует, что  $f = x\sqrt{1 + y'^2}$  явно не зависит от  $y$ . Тогда, т.к.

$$f_{y'} = \frac{xy'}{\sqrt{1 + y'^2}},$$

сразу получаем

$$\frac{xy'}{\sqrt{1+y'^2}} = C_1.$$

Произведя очевидные преобразования, придем к интегралу

$$\begin{aligned} y(x) &= C_1 \int \frac{dx}{\sqrt{x^2 - C_1^2}} = -i C_1 \int \frac{dx}{\sqrt{C_1^2 - x^2}} = \\ &= i C_1 \arccos\left(\frac{x}{C_1}\right) = C_1 \operatorname{arch}\left(\frac{x}{C_1}\right) + C_2, \end{aligned}$$

где использовано соотношение  $\operatorname{arch} x = i \arccos x$  (в качестве полезного упражнения докажите это соотношение). Далее легко получить выражение

$$x = C_1 \operatorname{ch}\left(\frac{y - C_2}{C_1}\right),$$

которое носит название **цепной линии**, поверхности, образованные их вращением называются катеноидами. Константы  $C_1$  и  $C_2$  определяют из условия прохождения кривой через заданные точки.

### 3. Задача о брахистохроне.

Пусть точка массой  $m$  с нулевой начальной скоростью скользит по некоторой кривой под действием своего веса. Кривая проходит через две заданные точки. Надо найти кривую, соединяющую эти точки, такую, чтобы движение по ней от верхней точки до нижней совершалось за минимальное время.

Обозначим скорость через  $v$ , тогда время  $dt$  движения вдоль дуги  $ds$  будет определяться как  $dt = ds/v$ , следовательно, полное время движения будет

$$t = \int_1^2 \frac{ds}{v}.$$

Величину скорости можно определить из закона сохранения энергии

$$\frac{1}{2}mv^2 = mgy \Rightarrow v = \sqrt{2gy}.$$

Длина дуги равна  $ds = \sqrt{1+y'^2}dx$ , следовательно,

$$t = \frac{1}{\sqrt{2g}} \int_1^2 \frac{\sqrt{1+y'^2}}{\sqrt{y}} dx.$$

Отсюда следует выражение для функции  $f$

$$f(y, y') = \sqrt{\frac{1+y'^2}{y}},$$

и, как видно, она не зависит явно от аргумента  $x$ . Следовательно, уравнение Эйлера имеет первый интеграл

$$f - y'f_{y'} = C.$$

Вычислив производную,  $f_{y'} = y' / \sqrt{y(1+y'^2)}$ , подставив явный вид функций в это уравнение и проведя очевидные преобразования, получим следующее уравнение

$$y(1+y'^2) = C_1,$$

где  $C_1 = 1/C$ . Разделяя переменные, получим интеграл

$$x = \int \frac{dy}{\sqrt{\frac{C_1}{y} - 1}},$$

который с помощью замены  $y = C_1 \sin^2 z$  сводится к интегралу

$$x = 2C_1 \int \sin^2 z \, dz = \frac{C_1}{2} (2z - \sin 2z) + C_2.$$

Таким образом, мы получили уравнение кривой в параметрической форме

$$x - C_2 = \frac{C_1}{2} (2z - \sin 2z),$$

$$y = \frac{C_1}{2} (1 - \cos 2z).$$

Если ввести обозначение  $2z = t$ , а также принять, что при  $z = t = 0$  точка находилась в начале координат  $x = 0$ ,  $y = 0$ , из чего следует, что  $C_2 = 0$ , то получим уравнение семейства циклоид в обычной форме

$$x = \frac{C_1}{2} (t - \sin t),$$

$$y = \frac{C_1}{2} (1 - \cos t).$$

#### 4. Геодезические на сфере.

Найти кратчайшую кривую между двумя точками на сфере радиуса  $R$ . Для этого надо выразить длину дуги на поверхности сферы через угловые сферические координаты  $\vartheta, \varphi$

$$ds = \sqrt{(Rd\vartheta)^2 + (R \sin \vartheta d\varphi)^2} = R \sqrt{1 + \sin^2 \vartheta \varphi'^2} \, d\vartheta,$$

где  $\varphi' = d\varphi/d\vartheta$ . Таким образом, функция имеет вид

$$f(\varphi', \vartheta) = \sqrt{1 + \sin^2 \vartheta \varphi'^2},$$

т.е. зависит только от аргумента  $\vartheta$  (аналог  $x$ ) и производной  $\varphi'$ , но не зависит явно от  $\varphi$ . Следовательно, можно сразу выписать первый интеграл уравнения Эйлера

$$f_{\varphi'} = \frac{\varphi' \sin^2 \vartheta}{f} = C_1$$

Отсюда следует частный случай: при  $C_1 = 0$  получаем координатные линии  $\varphi = \text{const}$ , являющиеся меридианами сферы. Таким образом, в этом случае кривые,

на которых достигается минимальное расстояние между двумя точками сферы, являются дуги ее меридианов (больших кругов).

В общем случае  $C_1 \neq 0$ , используя явный вид функции  $f$  и возводя в квадрат обе части первого интеграла, получим уравнение

$$\varphi' = \frac{C_1}{\sin \vartheta \sqrt{\sin^2 \vartheta - C_1^2}}.$$

Такое же уравнение получится, если в качестве независимой координаты выбрать азимутальный угол  $\varphi$ . Интегрирование этого уравнения даст явный вид функции  $\varphi(\vartheta)$ , определяющей уравнения линий на поверхности сферы, вдоль которых расстояние между двумя заданными точками на этой сфере будет минимальным. В результате интегрирования получим.

$$\varphi(\vartheta) = - \arcsin \left( \frac{C_1}{\sqrt{1 - C_1^2}} \operatorname{ctg} \vartheta \right) + C_2,$$

где  $C_2$  - вторая постоянная интегрирования, причем значения полярного угла удовлетворяют строгим неравенствам  $0 < \vartheta < \pi$ . Можно показать, что линии  $\varphi(\vartheta)$  описывают дуги больших кругов на поверхности сферы. Таким образом, геодезическими линиями на сфере являются дуги больших кругов, в частности, дуги меридианов или экватора.

Подставляя  $\varphi'$  в выражение функции  $f$ , можно вычислить минимальное расстояние между заданными точками на сфере. Выбирая подстановку  $\cos \vartheta = x$ , получим следующее выражение для интеграла  $S$

$$S = \int ds = -R \int \frac{dx}{\sqrt{1 - C_1^2 - x^2}} = -R \arcsin \left( \frac{\cos \vartheta}{\sqrt{1 - C_1^2}} \right) + C_3.$$

## 1.2 Уравнение Лагранжа

### 1.2.1 Степени свободы, связи, обобщенные координаты и перемещения.

Материальная точка, свободно движущаяся в пространстве, имеет три степени свободы. Это означает, что для полного описания механического движения материальной точки в пространстве минимально необходимо три независимых координаты. Соответственно, две материальные точки, свободно движущиеся в пространстве, имеют шесть степеней свободы. Однако, если две материальные точки связаны невесомым жестким стержнем, то они в свободном движении имеют пять степеней свободы. Действительно, если первую точку мы будем считать свободной, то вторая точка не будет свободной, т.к. должна находиться на шаровой поверхности, описанной вокруг первой точки радиусом, равным длине стержня (или наоборот). Таким образом, условие связи (или связь) ограничивает число степеней свободы системы материальных точек. По своей природе связи - это силы, действующие между некоторыми точками, входящими в механическую систему. Связи могут существенно различаться по своему характеру.

#### Классификация связей.

1. Голономные или интегрируемые связи. Если ограничения, накладываемые связями на механическое движение системы материальных точек, могут быть выражены

в виде равенств, связывающих координаты частицы и время, т.е.

$$f(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n, t) = 0,$$

то такие связи называются голономными. Такая терминология была введена Герцем и основана на том, что греческое *holos* тождественно латинскому *integer*, т.е. целый (или интегрируемый). В противном случае связь называется неголономной.

2. Если выражение, определяющее связь, не содержит явной зависимости от времени, то такие связи называются стационарными. В противном случае - нестационарными или реономными.

3. Если уравнение связи выражается равенством, то связи называются удерживающими или двусторонними. Если же связь задается неравенством, то она называется неудерживающей или односторонней.

Что вносят связи в задачу определения механического движения системы? Во-первых, если налагаются связи, то не все координаты точек системы являются независимыми. Следовательно, не все уравнения движения точек системы будут независимыми. Во-вторых, силы, определяющие связи, а priori не заданы и, следовательно, они сами должны быть определены из решения задачи.

Для голономных связей первая проблема разрешается с помощью введения так называемых обобщенных координат. Система из  $N$  **свободных** материальных точек имеет  $3N$  независимых координат. В случае системы  $N$  материальных точек, на координаты которых наложено  $r$  условий связи, число независимых координат равно

$$k = 3N - r.$$

Число независимых координат, необходимых для полного описания механического движения системы материальных точек, равно числу степеней свободы системы. Такие координаты не обязательно должны быть декартовыми координатами. Например, для описания движения математического маятника удобной координатой является угол отклонения нити от вертикали. В общем случае для описания механического движения системы, имеющей  $k$  степеней свободы, вводят  $k$  независимых переменных, которые и называются обобщенными координатами

$$q_1, q_2, \dots, q_k.$$

Обобщенные координаты не обязательно являются векторными величинами.

### Вопросы.

1. Каким числом степеней свободы обладает свободно движущееся твердое тело?
2. Каким числом степеней свободы обладает волчок на плоскости? волчок на плоскости с закрепленной точкой?
3. Каким числом степеней свободы обладает деформируемое твердое тело или жидкость?

### Классификация перемещений.

Различают **действительные, возможные и виртуальные** перемещения механической системы. Поясним эти понятия на примере одной точки, на которую действует внешняя сила  $\vec{F}$  и ее движение ограничено одной голономной удерживающей связью, задаваемой условием

$$f(\vec{r}, t) = 0.$$

Действительным перемещением  $d\vec{r}$  точки называется бесконечно малое перемещение под действием заданной силы  $\vec{F}$  и сил связи  $\vec{R}$ , совершаемое за время  $dt$ .



Это перемещение происходит в соответствии с уравнением движения и уравнением связи

$$m\ddot{\vec{r}} = \vec{F} + \vec{R},$$

$$f(\vec{r}, t) = 0.$$

Возможным перемещением  $d\vec{r}$  точки называется перемещение допускаемое связью при отсутствии внешней силы, совершаемое за время  $dt$ . Следовательно, действительное перемещение всегда является одним из возможных. Возможные перемещения удовлетворяют только уравнению связи. Дифференциальное уравнение, которому подчиняются возможные перемещения, получаются из уравнения связи путем вычисления полного дифференциала

$$df = \vec{\nabla} f d\vec{r} + \frac{\partial f}{\partial t} dt = 0.$$

Виртуальным перемещением  $\delta\vec{r}$  называется воображаемое бесконечно малое перемещение точки, допускаемое связью в данный момент времени. Это означает, что изменение связи во времени мысленно прекращается, связь как-будто не изменяется. Виртуальные перемещения не происходят, таким образом, под действием каких-либо сил и не имеют длительности. Дифференциальное уравнение, которому подчиняются виртуальные перемещения, получается из предыдущего при условии равенства нулю частной производной по времени, т.е.

$$\delta f = \vec{\nabla} f \delta\vec{r} = 0$$

### 1.2.2 Принцип виртуальной работы

Рассмотрим механическую систему, которая находится в равновесии. Такое равновесие создается силами (реакциями), действующими внутри системы, т.е. связями. Мы можем мысленно вообразить все виртуальные перемещения, допускаемые связями, действующими в системе. Однако, очевидно, что работа сил на таких перемещениях будет равна нулю, т.к. в действительности никакого движения нет. Этот вывод основан, в действительности, на применении третьего закона Ньютона: в силу того, что система находится в равновесии, любая сила  $\vec{R}$ , действующая в этой системе, уравновешивается силой  $-\vec{R}$ . Следовательно, суммарная работа этих сил будет равна нулю. Основываясь на этих эвристических соображениях, можно сформулировать следующий постулат: **для каждой механической системы виртуальная работа сил связей (реакций) равна нулю**, т.е.

$$\vec{R}\delta\vec{r} = 0.$$

Рассмотрим теперь такую же механическую систему, но подвергающуюся действию внешних сил  $\vec{F}$  и, тем не менее, остающуюся в состоянии равновесия. Можно предположить, что система внутренне находится в некотором напряженном состоянии, но, тем не менее, никакого движения не происходит. Следовательно, внешняя сила находится в равновесии с силами связей в каждой точке их приложения, т.е.

$$\vec{F} + \vec{R} = 0.$$

В силу того, что силы связей в равновесии суммарно не производят виртуальной работы, то, следовательно, **виртуальная работа внешних сил также равна**

нулю, если система, к которой они приложены находится в равновесии, т.е.

$$\delta A = \vec{F} \delta \vec{r} = 0.$$

Этим выражается принцип виртуальной работы, который был сформулирован Даламбером, однако получил статус наиболее общего принципа равновесия в "Аналитической механике" Лагранжа. Для принципа виртуальной работы не имеет значения, являются ли связи голономными или нет. В силу этого можно с помощью этого принципа исключить одну связь, вне зависимости от того, интегрируемо ли условие связи или нет.

### Пример.

Рассмотрим поучительный пример применения принципа виртуальной работы. Рассмотрим рычаг Архимеда, способный вращаться вокруг закрепленной оси (в этом случае он имеет одну степень свободы). Пусть рычаг находится в равновесии. Виртуальное перемещение рычага, допускаемое связью, есть поворот вокруг оси на угол  $\delta\varphi$ . Точки рычага испытывают при этом виртуальное линейное перемещение перпендикулярное рычагу  $\delta s = l \delta\varphi$ , где  $l$  - расстояние от оси вдоль рычага до данной точки (напомним, виртуальное перемещение является бесконечно малым). Поставим вопрос, какую работу при этом совершит сила  $\vec{F}$ ?

Согласно определению, работа есть скалярное произведение силы на перемещение точки под действием этой силы. Следовательно, работа равна

$$\delta A = F_{\perp} \delta s = F_{\perp} l \delta\varphi,$$

где  $F_{\perp}$  - компонента силы, параллельная  $\vec{\delta s}$ , или перпендикулярная рычагу.

Отсюда получаем следующее определение. *Момент силы относительно оси может быть определен как отношение виртуальной работы этой силы к виртуальному угловому повороту стержня, совершаемому под действием этой силы*

$$|\vec{M}| = \frac{\delta A}{\delta\varphi} = l F_{\perp}.$$

Этим устанавливается связь между понятиями момента силы и понятием виртуальной работы, введенном для состояний механического равновесия.

### 1.2.3 Принцип Даламбера

Согласно второму закону ньютона

$$\vec{F} + \vec{R} = m \ddot{\vec{r}}.$$

Если представить это выражение в форме

$$\vec{F} - m \ddot{\vec{r}} + \vec{R} = 0,$$

то, формально, можно считать, что система находится в состоянии равновесия и, следовательно, согласно принципу виртуальной работы, будем иметь

$$\left( \vec{F} - m \ddot{\vec{r}} \right) \delta \vec{r} = 0.$$

Это и есть упрощенная формулировка принципа Даламбера.

Основная цель, которая достигается с помощью этого принципа заключается, во-первых, в том, что задачи динамики механических систем сводятся к задачам равновесия, а, во-вторых, в том, что вводятся так называемых сил инерции (неких фиктивных сил). Последнее оказалось очень удобным для описания многих задач. Таким образом, например, были введены центробежные силы инерции, сила Кориолиса, гироскопические силы и др. Мы не будем здесь подробно останавливаться на этом вопросе.

Принцип Даламбера является дифференциальным вариационным принципом. Он исходит из произвольно выбранного мгновенного состояния механической системы, которое сравнивается со смежными ее состояниями, возникающими из предыдущего в результате виртуального перемещения.

#### 1.2.4 Принцип наименьшего действия Гамильтона

**Пространство конфигураций.** В каждый заданный момент времени конфигурация системы определяется значениями обобщенных координат

$$q_1, q_2, \dots, q_n.$$

Если сопоставить этим числам декартову систему координат в  $n$ -мерном пространстве, то набор этих значений в каждый момент времени будет определять точку в этом  $n$ -мерном пространстве или пространстве конфигураций. С течением времени значения координат меняются и, следовательно, меняется положение точки в конфигурационном пространстве. Она описывает некоторую кривую. Эта точка называется изображающей точкой, а кривую, описываемую этой точкой, можно назвать траекторией изображающей точки в пространстве конфигураций. Движение изображающей точки из начального положения в некоторое конечное может происходить по разным траекториям. Возникает вопрос, по какой траектории происходит истинное движение конкретной системы? На этот вопрос можно попытаться ответить с помощью вариационного исчисления.

**Исходные положения.** Зафиксируем начальную  $x_1(t_1)$  и конечную  $x_2(t_2)$  точки конфигурационного пространства, через которые должны проходить все траектории изображающей точки. Это означает, что мы рассматриваем переход системы из конкретного начального состояния  $x_1$  в конкретное конечное состояние  $x_2$ , совершаемое системой за конечный промежуток времени  $\Delta t = t_2 - t_1$ . Следовательно, точки  $x_1$  и  $x_2$  являются неподвижными, т.е. для всех траекторий выполняются вариационные условия

$$\delta x_1 = \delta x_2 = 0$$

или, иначе, для каждой конфигурационной траектории вариация в начальный и конечный моменты времени должна равняться нулю, т.е.

$$\delta x = 0 \quad \text{при } t = t_1 \text{ и } t = t_2.$$

Другим важным условием, предложенным Гамильтоном, является то, что мы также не варьируем время, т.е.

$$\delta t = 0.$$

Это означает, что мы одновременно рассматриваем все положения изображающей точки на всех ее конфигурационных траекториях, как на действительной (которая является единственной), так и на виртуальных.

**Вывод из принципа Даламбера.** Рассмотрим механическую систему, состоящую из  $n$  материальных точек, которые могут быть связаны друг с другом  $r$  связями. Согласно принципу Даламбера имеем

$$\sum_{k=1}^n ([F_{xk} - m_k \ddot{x}_k] \delta x_k + [F_{yk} - m_k \ddot{y}_k] \delta y_k + [F_{zk} - m_k \ddot{z}_k] \delta z_k) = 0.$$

Рассмотрим отдельно слагаемое, временно опуская индекс  $k$ ,

$$\ddot{x} \delta x = \frac{d}{dt}(\dot{x} \delta x) - \dot{x} \frac{d}{dt}(\delta x).$$

Вопрос, что означает производная по времени от вариации координаты,  $\frac{d}{dt}(\delta x)$ ? Для ответа на этот вопрос сравним между собой не только истинную траекторию с виртуальной (т.е.  $x$  и  $x + \delta x$ ), но также скорости вдоль истинной траектории и виртуальной (т.е.  $\dot{x}$  и  $\dot{x} + \delta \dot{x}$ ) в один и тот же момент времени  $t$ . Скорость  $\dot{x} + \delta \dot{x}$  вдоль виртуальной траектории, по определению, равна

$$\dot{x} + \delta \dot{x} = \frac{d}{dt}(x + \delta x) = \dot{x} + \frac{d}{dt}(\delta x).$$

Сравнивая начальное и конечное выражения этого равенства, получим, что

$$\frac{d}{dt}(\delta x) = \delta \dot{x}.$$

Следовательно, можно написать

$$\ddot{x} \delta x = \frac{d}{dt}(\dot{x} \delta x) - \dot{x} \delta \dot{x} = \frac{d}{dt}(\dot{x} \delta x) - \frac{1}{2} \delta(\dot{x}^2).$$

Проведя аналогичные преобразования для всех подобных слагаемых, представим сумму в виде

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \sum m_k (\dot{x}_k \delta x_k + \dot{y}_k \delta y_k + \dot{z}_k \delta z_k) = \\ & = \sum \frac{m_k}{2} \delta (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2) + \sum (F_{xk} \delta x_k + F_{yk} \delta y_k + F_{zk} \delta z_k). \end{aligned}$$

Второй член правой части этого равенства есть виртуальная работа  $\delta A$  внешних сил на рассматриваемых виртуальных перемещениях. Первый член правой части является, как легко видеть, вариацией кинетической энергии  $T$  рассматриваемой системы материальных точек

$$T = \sum \frac{m_k}{2} (\dot{x}_k^2 + \dot{y}_k^2 + \dot{z}_k^2).$$

Учитывая этого, из принципа Даламбера получаем следующее равенство

$$\frac{d}{dt} \sum m_k (\dot{x}_k \delta x_k + \dot{y}_k \delta y_k + \dot{z}_k \delta z_k) = \delta T + \delta A.$$

Проинтегрируем это равенство по времени в пределах от  $t_1$  до  $t_2$ . Тогда левая часть обратится в ноль, т.к. вариация координат в эти моменты времени, по условию, равны нулю. Следовательно, получим

$$\int_{t_1}^{t_2} (\delta T + \delta A) dt = 0$$

или

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} T dt + \int_{t_1}^{t_2} \delta A dt = 0.$$

Это равенство выражает принцип Гамильтона для обобщенного случая неконсервативных систем. Если же внешние силы являются потенциальными, то тогда работа этих сил будет "функцией состояния" механической системы и можно будет ввести потенциальную энергию  $U$ . В этом случае интеграл для виртуальной работы можно представить в виде

$$\int \delta A dt = - \int \delta U dt = -\delta \int U dt.$$

Для таких сил принцип Гамильтона принимает классически простую форму

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} (T - U) dt = 0.$$

Выражение

$$L(q, \dot{q}, t) = T - U$$

получило название **функции Лагранжа** или лагранжиана, а интеграл

$$S = \int_{t_1}^{t_2} L(q, \dot{q}, t) dt$$

получил название **функции действия**.

Согласно принципу Гамильтона, истинная траектория движения механической системы является такой, когда функция действия является минимальной. Следовательно, функция Лагранжа должна удовлетворять вариационному уравнению Эйлера

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{q}} - \frac{\partial L}{\partial q},$$

которое и называется **уравнением Лагранжа**.

## 1.3 Система материальных точек

## 1.4 Обобщенно-потенциальные силы

## Глава 2

### Задача двух тел

## Глава 3

# Неинерциальные системы отсчета

## Глава 4

### Динамика твердого тела



# Глава 5

## Колебания систем со многими степенями свободы

### 5.1 Нормальные координаты и нормальные частоты системы связанных осцилляторов.

Рассмотрим систему связанных гармонических осцилляторов. Общее колебательное движение такой системы существенно сложнее, чем колебания одного осциллятора. Это обусловлено тем, что благодаря связям между осцилляторами их смещения относительно своих положений равновесия не являются независимыми. В процессе общего колебательного движения системы связанных осцилляторов амплитуда и частота колебаний каждого отдельного осциллятора изменяются. Поэтому общая картина колебательного движения системы является весьма сложной. Однако это сложное движение можно достаточно просто описать, если ввести некоторые обобщенные координаты, которые называются нормальными координатами.

Поясним понятие нормальных координат на примере двух связанных осцилляторов. Рассмотрим сначала классическую задачу. Пусть имеется система двух связанных осцилляторов, представленная на рисунке 12.1А. Она представляет собой два грузика массой  $m_1$  и  $m_2$ , которые соединены с неподвижными стенками пружинками жесткостью  $k_1$  и  $k_2$ , соответственно. Грузики соединены между собой пружинкой жесткостью  $\gamma$ , которая и определяет связь осцилляторов. Грузики могут совершать одномерное движение без трения вдоль координатной оси  $x$ . Положения равновесия осцилляторов обозначим  $x_1^0$ ,  $x_2^0$ , а отклонения (смещения) от этих положений равновесия  $\xi_j = x_j - x_j^0$ .

Составим лагранжиан системы связанных осцилляторов  $L = T - U$ , где  $T$  - кинетическая энергия, равная

$$T = \frac{1}{2}m_1(\dot{\xi}_1)^2 + \frac{1}{2}m_2(\dot{\xi}_2)^2,$$

а  $U$  - потенциальная энергия системы, которую представим в виде

$$U = \frac{1}{2}(k_1 + \gamma)\xi_1^2 + \frac{1}{2}(k_2 + \gamma)\xi_2^2 - \gamma\xi_1\xi_2.$$

Точка над переменной означает дифференцирование по времени. Из уравнения Лагранжа 2-го рода

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{\xi}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial \xi_j} = 0$$

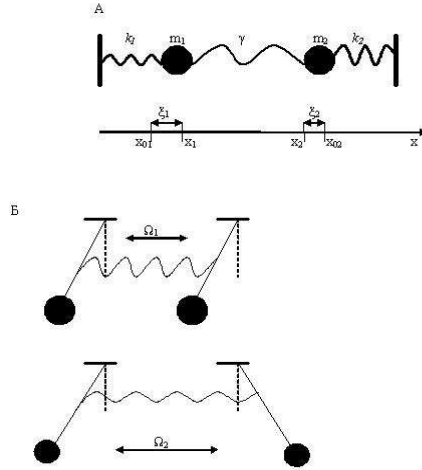


Рис. 5.1: Схематическое изображение колебательной системы двух связанных осцилляторов. А. Два тела массой  $m_1$  и  $m_2$  связаны пружинками жесткостью  $k_1$  и  $k_2$  с неподвижными стенками, а друг с другом - пружинкой жесткостью  $\gamma$ . Равновесные положения этих тел обозначены координатами  $x_{01}$  и  $x_{02}$ , а текущие положения -  $x_1$  и  $x_2$ , соответственно. Для смещений тел из положений равновесия введены обозначения  $\xi_j = |x_j - x_{0j}|$ ,  $j = 1, 2$ . Б. Изображены нормальные колебательные моды для системы двух связанных осцилляторов - низкочастотная (мягкая) мода  $\Omega_1$ , соответствующая синфазным или антисимметричным колебаниям индивидуальных осцилляторов и высокочастотная (жесткая) мода  $\Omega_2$ , соответствующая противофазным или симметричным колебаниям индивидуальных осцилляторов системы.

получим систему двух связанных дифференциальных уравнений ( $j = 1, 2$ ), которую представим в виде

$$\begin{cases} \frac{d^2 \xi_1}{dt^2} + \omega_1^2 \xi_1 - \nu_1^2 \xi_2 = 0, \\ \frac{d^2 \xi_2}{dt^2} + \omega_2^2 \xi_2 - \nu_2^2 \xi_1 = 0, \end{cases} \quad (5.1)$$

где введены следующие обозначения:  $\omega_1^2 = (k_1 + \gamma)/m_1$ ,  $\omega_2^2 = (k_2 + \gamma)/m_2$ ,  $\nu_1^2 = \gamma/m_1$ ,  $\nu_2^2 = \gamma/m_2$ . Частоты  $\omega_1$  и  $\omega_2$  называются парциальными частотами. Парциальным осциллятором называется такой осциллятор, который получается, если все осцилляторы связанной системы, кроме выделенного, зафиксировать в их положениях равновесия. Параметры  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , имеющие размерность частоты, называются коэффициентами связи, т.к. их значение определяется жесткостью связи  $\gamma$ .

Система уравнений (5.1) описывает колебательный процесс, совершаемый системой связанных осцилляторов. Вместе с тем, надо понимать, что эта система представляет собой единую колебательную систему. Следовательно, нам необходимо найти такие решения системы уравнений (5.1), которые соответствуют колебаниям этой единой системы. Для этого будем искать решения в виде  $\xi_j \sim A_j \exp\{\Omega t\}$ , который соответствует тому, что оба грузика колеблются с одинаковой, характерной для всей системы, частотой. Подставим этот вид в систему уравнений (5.1). В результате получим однородную систему алгебраических уравнений (предлагаем сделать это читателю в качестве полезного упражнения). Однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только при определенных условиях<sup>1</sup>. Приравняв нулю главный определитель этой системы уравнений получим квадратное алгебраическое уравнение относительно неизвестной частоты  $\Omega$ , из которого определим две частоты системы  $\Omega_1$ ,  $\Omega_2$ , при которых система уравнений имеет нетривиальные решения и которые называются собственными частотами

<sup>1</sup>Напомним, что однородная система алгебраических уравнений имеет нетривиальные решения только в том случае, если ее главный определитель равен нулю.

колебательной системы связанных осцилляторов,

$$\Omega_{1,2}^2 = \frac{1}{2} \left[ \omega_1^2 + \omega_2^2 \pm \sqrt{(\omega_1^2 - \omega_2^2)^2 + 4\nu_1^2\nu_2^2} \right]. \quad (5.2)$$

Свободные колебания системы двух связанных осцилляторов, следовательно, могут происходить только на этих частотах. Отметим определенную аналогию между этим решением и решением задачи на собственные значения квантового оператора, например, оператора энергии. Если спектр собственных значений этого оператора является дискретным, то это означает, что наблюдаемая величина, т.е. энергия системы, может принимать только вполне определенные значения. Так и здесь, частоты могут быть только (5.2), и, следовательно, энергия этой колебательной системы может принимать только вполне конкретные значения (ср. (??)). Для дальнейшего условимся под  $\Omega_1$  понимать низкую частоту (в (5.2) это соответствует выбору знака минус), а под  $\Omega_2$  - высокую частоту, соответствующую выбору знака "+" в (5.2).

Теперь необходимо из (5.1) найти решения для смещений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . Для этого представим искомые функции смещений в виде

$$\begin{aligned} \xi_1 &= A_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1) + A_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2) \\ \xi_2 &= B_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1) + B_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2) \end{aligned} \quad (5.3)$$

где  $\phi_{1,2}$  - начальные фазы и  $A_{1,2}$  и  $B_{1,2}$  - амплитуды колебаний, которые определяются из начальных условий. В силу того, что наша система может совершать свободные гармонические колебания только на частотах  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , других решений быть не может. Отметим аналогию с квантовыми системами: решения (5.3) "похожи" на линейную комбинацию решений для "чистых" состояний  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ .

Подставив (5.3) в (5.1), найдем соотношения между коэффициентами  $A_j$  и  $B_j$

$$\begin{aligned} B_1 &= \lambda_1 A_1, \quad \lambda_1 = \frac{\omega_1^2 - \Omega_1^2}{\nu_1^2} \\ B_2 &= \lambda_2 A_2, \quad \lambda_2 = \frac{\omega_1^2 - \Omega_2^2}{\nu_1^2} \end{aligned} \quad (5.4)$$

Коэффициенты  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  называются коэффициентами распределения амплитуд.

Теперь введем новые переменные, новые обобщенные координаты (см. (5.3))

$$\begin{aligned} \eta_1 &= A_1 \cos(\Omega_1 t + \phi_1), \\ \eta_2 &= A_2 \cos(\Omega_2 t + \phi_2). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Используя (5.3), выразим  $\eta_j$  через  $\xi_j$

$$\begin{aligned} \eta_1 &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} (\xi_2 - \lambda_2 \xi_1), \\ \eta_2 &= \frac{1}{\lambda_1 - \lambda_2} (\lambda_1 \xi_1 - \xi_2). \end{aligned} \quad (5.6)$$

Обратим внимание на то, что  $\eta_1$  и  $\eta_2$  являются суперпозицией смещений  $\xi_1$  и  $\xi_2$ . С подобной ситуацией мы встретимся ниже при рассмотрении квантовых систем.

Подставим (5.6) в (5.1) и, проведя необходимые алгебраические преобразования, увидим, что исходная система связанных уравнений (5.1) расщепляется на два независимых уравнения, описывающих гармонические колебания обобщенных осцилляторов

$$\begin{cases} \frac{d^2 \eta_1}{dt^2} + \Omega_1^2 \eta_1 = 0, \\ \frac{d^2 \eta_2}{dt^2} + \Omega_2^2 \eta_2 = 0. \end{cases} \quad (5.7)$$

Таким образом, в новых координатах  $\eta_1$  и  $\eta_2$  система связанных осцилляторов описывается как система двух несвязанных, независимых осцилляторов. В силу этого координаты  $\eta_1$  и  $\eta_2$  называются нормальными координатами системы связанных осцилляторов, а собственные частоты колебаний такой системы  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$  - нормальными частотами. Полная энергия системы связанных осцилляторов, согласно (5.7), представляется в виде суммы

$$E = \frac{1}{2}M_1A_1^2\Omega_1^2 + \frac{1}{2}M_2A_2^2\Omega_2^2,$$

где  $M_j = m_1 + \lambda_j^2 m_2$  - так называемые приведенные массы.

Физический смысл нормальных колебаний состоит в следующем. Если возбудить в системе связанных осцилляторов колебание с частотой, соответствующей одной из собственных частот, например  $\Omega_1$ , то все осцилляторы этой связанной системы будут колебаться с этой **нормальной частотой**, хотя амплитуда колебаний каждого из них является индивидуальной (см. (5.6)), она зависит от начальных условий и от коэффициентов распределения амплитуд (5.4). Это проиллюстрировано на рис. 12.1Б

Заметим также, что смещение каждого  $\xi_j$  индивидуального осциллятора системы, согласно (5.3), (5.4) и (5.5), представляются в виде линейной комбинации (суперпозиции) нормальных координат  $\eta_j$ . Это очень важная деталь, которая позволяет достаточно просто построить теорию электрон - колебательных взаимодействий, что будет продемонстрировано в следующей главе. Очевидно, что если система связанных осцилляторов возбуждена произвольным образом, то в ней возбуждятся, в принципе, все возможные колебания. Для внешнего наблюдателя такой колебательный процесс будет представляться в виде сложной картины, казалось бы, хаотичных движений. Однако, это сложное, хаотичное (или тепловое) движение всегда можно представить в виде суперпозиции нормальных колебаний. В этом и состоит большой физический смысл нормальных колебаний - фононов, коллективных состояний сложных молекулярных систем, которые называют элементарными возбуждениями. Отметим аналогию с состояниями квантовых систем, о которых говорилось во введении. Если квантовая система не находится в каком либо определенном стационарном состоянии, то ее общее состояние представляется суперпозицией (линейной комбинацией) ее стационарных состояний и при измерении регистрируется то одно, то другое значение наблюдаемой величины, принадлежащее спектру ее собственных значений. При произвольном возбуждении система связанных осцилляторов находится в состоянии, когда возбуждены все или почти все нормальные моды (суперпозиция состояний), а возбуждение колебаний на одной из собственных частот аналогично стационарному состоянию квантовой системы.

### 5.1.1 Связанность осцилляторов. Перекачка энергии.

Сделаем ряд замечаний относительно коэффициентов распределения амплитуд  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ . Так как парциальная частота  $\omega_1$  удовлетворяет неравенству  $\Omega_1 < \omega_1 < \Omega_2$ , то из (5.4) следует, что всегда  $\lambda_1 < 0$ , а  $\lambda_2 > 0$ . В связи с этим колебания осцилляторов на частоте  $\Omega_1$  всегда происходят в фазе, а на частоте  $\Omega_2$  - в противофазе. Это видно из соотношений (5.3) и (5.4): на частоте  $\Omega_1$  амплитуды колебаний индивидуальных осцилляторов имеют одинаковые знаки  $B_1 = +|\lambda_1|A_1$ , следовательно, они колеблются с одинаковой фазой ( $\Omega_1 t + \phi_1$ ) (см. (5.3)); на частоте  $\Omega_2$  амплитуды имеют разные знаки  $B_2 = -|\lambda_2|A_2$ , следовательно, первый осциллятор (смещение  $\xi_1$ ) колеблется с

фазой  $(\Omega_2 t + \phi_2)$  (см. (5.3)), а второй осциллятор (смещение  $\xi_2$ ) колеблется с фазой  $(\Omega_2 t + \phi_2 + \pi)$ . Таким образом, эти осцилляторы колеблются с противоположными фазами, т.к. их смещения происходят в противоположных направлениях, что легко понять из элементарной тригонометрии:  $-\cos(x) = \cos(x + \pi)$ .

Если парциальные частоты осцилляторов сильно различаются, например,  $\omega_1 \ll \omega_2$ , то, используя формулы (5.2) и (5.4), легко показать, что в этом случае  $\lambda_1 \approx \frac{\nu_2^2}{\omega_2^2} \ll 1$ , т.е.  $A_1 \gg B_1$ . Следовательно, в случае синфазных колебаний, т.е. колебаний совершаемых системой на частоте  $\Omega_1$ , амплитуда колебаний низкочастотного ("мягкого") индивидуального осциллятора больше амплитуды колебаний высокочастотного ("жесткого") индивидуального осциллятора ( $A_1 \gg B_1$ ). Поэтому энергия синфазных колебаний в основном сосредоточена в низкочастотной индивидуальном осцилляторе, т.к. его амплитуда колебаний существенно больше, чем у другого индивидуального осциллятора связанной системы. Наоборот, энергия противофазных колебаний, т.е. колебаний совершаемых системой на частоте  $\Omega_2$ , сосредоточена в высокочастотной парциальной моде, т.к. при том же условии для парциальных частот  $\omega_1 \ll \omega_2$  имеем  $\lambda_2 \approx \frac{\omega_2^2}{\nu_1^2} \gg 1$ , т.е.  $A_2 \ll B_2$ . Это означает, что на частоте возбуждения близкой к  $\Omega_2$  "жесткий" осциллятор колеблется с большей амплитудой, чем "мягкий" индивидуальный осциллятор.

Коэффициенты распределения  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  определяют отношение амплитуд колебаний, совершаемых парциальными осцилляторами на частотах  $\Omega_1$  и  $\Omega_2$ , соответственно. Условие  $\lambda_1 \ll 1$  показывает, что основная часть энергии колебания с частотой  $\Omega_1$  сосредоточена в первом индивидуальном осцилляторе, и, следовательно, взаимодействие между системами мало (в противном случае энергия распределилась бы примерно поровну между парциальными осцилляторами). Малость этого взаимодействия позволяет рассматривать колебания в двух взаимодействующих системах как собственное колебание одной из парциальных систем с большой амплитудой, вынуждающей слабые колебания во второй парциальной системе. Степень взаимодействия между связанными осцилляторами характеризуется, по предложению Л.И. Мандельштамма, параметром, который называется связанностью системы  $\sigma$

$$\sigma = \frac{2\sqrt{\nu_1\nu_2}}{|\omega_1^2 - \omega_2^2|}. \quad (5.8)$$

Как видно из этого выражения, связанность определяется не только коэффициентами связи, но и парциальными частотами.

Интересным эффектом, обусловленным взаимодействием парциальных систем, является передача энергии от одного осциллятора к другому. Наиболее ярко он проявляется для систем с большой связанностью. Например, рассмотрим случай равенства парциальных частот  $\omega_1 = \omega_2 = \omega$  (т.е.  $\lambda_1 = |\lambda_2| = \lambda$ ). Для начальных условий  $\xi_1(0) = \xi_0, \dot{\xi}_1(0) = 0, \xi_2(0) = 0, \dot{\xi}_2(0) = 0$  получим следующие выражения для координат  $\xi_{1,2}(t)$

$$\begin{aligned} \xi_1(t) &= \xi_0 \cos \frac{(\Omega_2 - \Omega_1)t}{2} \cos \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)t}{2}, \\ \xi_2(t) &= \xi_0 \lambda \sin \frac{(\Omega_2 - \Omega_1)t}{2} \sin \frac{(\Omega_1 + \Omega_2)t}{2}. \end{aligned} \quad (5.9)$$

Отсюда видно, что оба осциллятора совершают биения, т.е. периодически происходит перекачка энергии от одного осциллятора к другому. В полной перекачке энергии и заключен физический смысл понятия сильной связанности систем. Обмен энергией происходит независимо от величины коэффициента связи между системами. От величины коэффициента связи зависит время  $\tau$  передачи энергии от

одного осциллятора к другому

$$\tau = \frac{\pi}{\Omega_2 - \Omega_1} = \frac{\pi\omega}{\nu}. \quad (5.10)$$

Таким образом, время перекачки энергии обратно пропорционально коэффициенту связи. С аналогом этого эффекта мы встретимся ниже при рассмотрении квантовых двухуровневых систем. Параметр аналогичный  $\tau$  там характеризует период квантовых осцилляций, а коэффициент связи аналогичен возмущению. Также ниже будет рассмотрен квантовый аналог данного явления - передача энергии возбуждения от одной квантовой системе другой без переноса частиц.

## Глава 6

# Нелинейные колебания

## Глава 7

# Параметрические и автоколебательные системы



## Глава 8

# Колебания распределенных систем

# Глава 9

## Звук

## Глава 10

# Электромагнитные волны

# Глава 11

## Статическая диэлектрическая проницаемость.

Рассмотрим теперь более подробно теорию диэлектрической проницаемости воды. Напомним некоторые определения. Поляризацией  $\vec{P}$  называется дипольный момент единицы объема вещества  $\vec{P} = \sum_j \vec{\mu}_j$ , где  $\vec{\mu}_j$  - молекулярные диполи в этом единичном объеме. Рассмотрим плоский конденсатор, на обкладках которого распределен заряд с поверхностной плотностью  $\sigma$  (положительный заряд на одной и отрицательный заряд на другой). Модуль напряженности электрического поля между обкладками конденсатора  $E_0 = 4\pi\sigma$  (здесь и далее все выражения приведены в гауссовой системе единиц). Это поле направлено перпендикулярно обкладкам конденсатора. Если пространство между обкладками конденсатора заполнить диэлектриком с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ , то напряженность поля уменьшится в  $\varepsilon$  раз  $E = 4\pi\sigma/\varepsilon$ . Это уменьшение обусловлено поляризацией диэлектрика, т.е. возникновением на поверхностях диэлектрика, непосредственно прилегающих к пластинам конденсатора, зарядов противоположного знака. Поверхностную плотность этих поляризационных зарядов обозначим  $\sigma_{pol}$ . Из сравнения напряженностей полей  $E_0$  и  $E$  следует, что

$$\sigma_{pol} = \sigma - \frac{\sigma}{\varepsilon}.$$

Выделим мысленно на противоположных поверхностях диэлектрика симметрично расположенные единичные площадки. Заряды этих площадок будут  $+\sigma_{pol}$  и  $-\sigma_{pol}$ . Если расстояние между обкладками конденсатора равно  $d$ , то дипольный момент, образованный этими заряженными единичными площадками, будет равен  $\sigma_{pol} \cdot d$ . Объем выделенного диэлектрика равен  $1 \cdot d = d$ , следовательно дипольный момент единицы объема диэлектрика равен  $P = \sigma_{pol} = \sigma/\varepsilon$ . Вектор поляризации также перпендикулярен обкладкам конденсатора.

Общее поле  $\vec{E}$  в диэлектрике можно представить тогда как сумму первоначального поля  $\vec{E}_0$  и поля поляризации  $-4\pi\vec{P}$ . Поле  $\vec{E}_0$  в этом случае обозначают  $\vec{D}$  и называют электрическим смещением или электрической индукцией (это отражает тот факт, что именно это поле вызывает смещение электрических зарядов в диэлектрике, которое иначе называется индукцией), т.е.  $D = E_0 = 4\pi\sigma$ . Следовательно

$$\vec{D} = \vec{E} + 4\pi\vec{P} = \varepsilon\vec{E},$$

где

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{P}{E}.$$

Для полей, напряженность которых мала по сравнению с напряженностью внутримолекулярного электрического поля, выполняется соотношение

$$\vec{P} = \chi \vec{E},$$

где  $\chi$  называется диэлектрической восприимчивостью. С учетом этого выражение для диэлектрической проницаемости принимает вид

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\chi.$$

Итак, из вышеизложенного вытекает, что для нахождения диэлектрической проницаемости вещества необходимо уметь вычислять поляризацию, т.е. дипольный момент единицы объема диэлектрика, индуцируемый в нем внешним электрическим полем.

Первая трактовка ориентационной поляризации принадлежит Дебаю [4], которую он предложил по аналогии с теорией парамагнетизма Ланжевена. Причем свою формулу Дебай получил в пренебрежении межмолекулярными взаимодействиями, т.е. допускалось свободное вращение диполей. Вследствие этого его формула, вообще говоря, применима только к полярным газам или к разбавленным растворам полярных веществ в неполярных растворителях. Для воды формула Дебая давала неудовлетворительные результаты. Онзагер усовершенствовал теорию Дебая, введя так называемое поле реакции. Теория Онзагера лучше соответствовала экспериментальным данным, однако расхождения были еще существенными. Дальнейшее развитие теории предпринял Кирквуд, введя поправку на межмолекулярное взаимодействие с ближайшими соседями. Теория Кирквуда давала значения для диэлектрической проницаемости воды с точностью около 10%. Как показали затем Харрис и Олдер согласия с экспериментальными данными в теории Кирквуда можно добиться, если учесть отличие  $\varepsilon_\infty$  от  $n_o^2$ .

## 11.1 Формула Клаузиуса - Мосотти.

Рассмотрим последовательно эти подходы. Для этого нам сначала необходимо рассмотреть вклад в диэлектрическую проницаемость от деформационной поляризации, т.е. рассмотреть поляризацию неполярного диэлектрика. Для описания деформационной поляризации удобно ввести величину молекулярной поляризуемости  $\alpha$ . В общем случае поляризуемость является тензорной величиной, т.к. молекулы могут характеризоваться анизотропными свойствами. Здесь, однако, будем полагать молекулы изотропными и дипольный момент, индуцируемый внешним полем  $\vec{E}$  на таких молекулах, выражается следующим образом

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}.$$

При вычислении поляризации необходимо учитывать то обстоятельство, что электрическое поле, действующее на данную молекулу  $\vec{E}_{loc}$  (его называют действующим, эффективным или локальным полем), отличается от среднего макроскопического поля в образце  $E$ . Поэтому дипольный момент молекулы надо представить в виде

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E}_{loc}.$$

Обозначим концентрацию молекул через  $n$ , тогда поляризация  $\vec{P}_d$ , обусловленная деформационным эффектом, будет иметь вид

$$\vec{P}_d = n\alpha \vec{E}_{loc} = \chi_\infty \vec{E}_{loc}.$$

В первом приближении проблема локального поля решается с помощью метода, предложенного Г.А. Лорентцем. Для того, чтобы определить напряженность поля  $\vec{E}_{loc}$  в центре выделенной молекулы, опишем из этого центра сферу S физически бесконечно малого радиуса (т.е. радиус этой сферы существенно превышает характерные линейные размеры молекулы, но, в то же время, много меньше характерных линейных размеров диэлектрика; обычно подразумевается, что радиус этой сферы в несколько раз превышает среднее межмолекулярное расстояние). Поле  $\vec{E}_{loc}$  в центре выделенной молекулы тогда можно представить как сумму двух составляющих, первая из которых,  $\vec{E}_1$ , обусловлена зарядами, расположенными вне сферы, а вторая,  $\vec{E}_2$ , зарядами, расположенными внутри сферы, за исключением заряда самой выделенной молекулы.

Если мысленно вырезать и удалить из диэлектрика шар S, то поле в образовавшейся полости и будет, очевидно, полем  $\vec{E}_1$ . Поскольку заряды, возбуждающие это поле, находятся вне сферы S, то при определении поля  $\vec{E}_1$  можно пренебречь атомистической структурой диэлектрика, полагая его однородно поляризованной средой с вектором поляризации  $\vec{P}$  и кроме этого, учитывая, что сфера имеет физически бесконечно малый радиус, можно пренебречь неоднородностью, вносимой полостью, и полагать поляризацию  $\vec{P}$  вблизи полости такой же, как и во всем объеме диэлектрика (индекс d у поляризации временно опустим). Следовательно, искомое поле  $\vec{E}_1$  равно напряженности поля в сферической полости, вырезанной внутри равномерно поляризованного диэлектрика. До удаления шара поле в равномерно поляризованном диэлектрике однородно и равно средней напряженности макроскопического поля  $\vec{E}$ . После удаления шара S из этого поля, очевидно, надо вычесть поле равномерно поляризованного шара S. Электрическое поле, возникающее внутри равномерно поляризованного диэлектрического шара, нетрудно вычислить. Проведем этот расчет.

Неполяризованный диэлектрический шар можно представить в виде наложения двух одинаковых шаров радиуса  $R$ , один из которых равномерно заряжен по объему с плотностью заряда  $+\rho_q$ , а второй - с плотностью  $-\rho_q$ , причем  $|+\rho_q| = |-\rho_q|$ . При этом центры заряженных шаров совпадают и суммарный диэлектрический шар полностью нейтрален (неполяризован). При наложении внешнего электрического поля центры заряженных шаров будут смещаться в противоположные стороны и разойдутся на расстояние  $l$ . Так как заряд каждого шара по абсолютной величине равен  $Q_s = \frac{4\pi}{3}R^3\rho_q = V_s\rho_q$ , то, следовательно, возникнет дипольный момент  $\vec{p}_s = Q_s\vec{l} = \rho_q V_s\vec{l}$ . Электрический потенциал, создаваемый этим диполем в области пространства вне шара, т.е. при  $r > R$  ( $r$  отсчитывается от центра шара), имеет вид

$$\phi_{ex}(r) = \frac{\vec{p} \cdot \vec{r}}{r^3} = V_s \frac{\rho_q \vec{l} \vec{r}}{r^3} = V_s \frac{\vec{P} \vec{r}}{r^3},$$

где  $\vec{P} = \rho_q \vec{l}$  - вектор поляризации диэлектрика.

Для определения потенциала внутри шара поступим следующим образом. Мысленно проведем внутри шара концентрическую сферу радиуса  $r < R$ , которая разделит исходный шар на шаровой слой и внутренний шар меньшего радиуса  $r$ . Согласно теореме Гаусса, заряды, находящиеся в шаровом слое, не вносят вклад в электрическое поле внутреннего шара, т.к. поток вектора напряженности поля этих зарядов через замкнутую поверхность внутреннего шара равен нулю. Тогда

мы можем выписать потенциал внутреннего шара на его поверхности

$$\phi_r = \frac{4\pi}{3} r^3 \frac{\vec{P}\vec{r}}{r^3} = \frac{4\pi}{3} \vec{P}\vec{r}.$$

В силу произвольности выбора радиуса внутреннего шара, мы получаем для внутреннего электрического потенциала равномерно поляризованного диэлектрического шара выражение

$$\phi_{in}(r)|_{r<R} = \frac{4\pi}{3} \vec{P}\vec{r}.$$

Поле  $\vec{E}_p$  внутри равномерно поляризованного диэлектрического шара находится из известного соотношения между вектором напряженности электрического поля и потенциалом

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}\phi.$$

Проведя дифференцирование, получим окончательный результат (S)

$$\vec{E}_p = -\frac{4\pi}{3} \vec{P}. \quad (11.1)$$

Таким образом, для поля  $\vec{E}_1$  внутри полости получаем выражение (E1)

$$\vec{E}_1 = \vec{E} - \vec{E}_p = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P}_d. \quad (11.2)$$

Здесь мы вновь указываем индекс d у поляризации, подчеркивая тем самым, что речь идет о деформационной поляризации диэлектрика. Как видно из этого выражения, поле  $\vec{E}_1$  постоянно по всему объему полости S и не зависит от ее диаметра.

Для полного определения локального поля нам необходимо теперь определить вторую составляющую  $\vec{E}_2$ . Напряженность этого поля может существенно зависеть от структуры диэлектрика. Поэтому универсальной зависимости этого поля от величины поляризации или дипольных моментов молекул не существует. Можно показать, что в двух частных случаях, а именно, когда диэлектрик имеет простую кубическую решетку или когда расположение молекулярных диполей совершенно перспорядочно (причем в последнем случае пренебрегается как размерами диполей, так и диполь-дипольным взаимодействием), напряженность поля  $\vec{E}_2 = 0$ . Проблема учета поля  $\vec{E}_2$  в теории диэлектрической проницаемости дискутируется и в настоящее время. Сейчас мы положим это поле равным нулю (это будет справедливо для газов). Тогда для локального поля получим  $\vec{E}_{loc} = \vec{E}_1$ . Если мы умножим обе части выражения (11.2) на  $\chi_\infty$ , то получим

$$\vec{P}_d = \chi_\infty \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \chi_\infty \vec{P}_d.$$

Отсюда следует выражение (Pd)

$$\vec{P}_d = \frac{\chi_\infty}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi_\infty} \vec{E}. \quad (11.3)$$

Следовательно восприимчивость  $\chi_d$ , обусловленная деформационной поляризацией диэлектрика выражается через локальную восприимчивость следующим образом (chid)

$$\chi_d = \frac{\chi_\infty}{1 - \frac{4\pi}{3} \chi_\infty}. \quad (11.4)$$

Соответственно диэлектрическая проницаемость, которую мы обозначим  $\varepsilon_\infty$ , примет вид

$$\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi\chi_d = 1 + \frac{4\pi\chi_\infty}{1 - \frac{4\pi}{3}\chi_\infty}.$$

Отсюда с помощью очевидных алгебраических преобразований легко получить выражение (КМ)

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi}{3}\chi_\infty. \quad (11.5)$$

Это выражение называется формулой Клаузиуса - Мосотти<sup>1</sup>. Существует оптический аналог этой формулы, который называется формулой Лоренц - Лорентца<sup>2</sup>. Локальное поле  $E_1$  в дальнейшем будем называть полем Лорентца.

Если учесть, что  $\chi_\infty = n\alpha$ , где  $\alpha$  - поляризуемость молекул и, кроме того, выразить концентрацию молекул диэлектрика через плотность диэлектрика  $\rho$  и массу молекулы  $m_0$   $n = \rho/m_0$ , то формулу Клаузиуса - Мосотти можно представить в виде

$$\frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} = \frac{4\pi n}{3}\alpha = \alpha \frac{4\pi\rho}{3m_0}.$$

Домножив и поделив последнее выражение в этой цепочки равенств на число Авогадро  $N_A$ , можно получить соотношение

$$\Pi = \frac{4\pi\alpha N_A}{3} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} \frac{M}{\rho},$$

где  $M$  - молярная масса. Величина  $\Pi$  называется молярным коэффициентом рефракции (преломления). Эта формула служит для вычисления поляризуемостей молекул по экспериментальным данным для  $\varepsilon_\infty$ .

Отметим так называемую "катастрофу Мосотти". Если величина  $\frac{4\pi}{3}\chi_\infty \rightarrow 1$ , то, согласно (11.3),  $P_d \rightarrow \infty$ . Такое поведение поляризации не наблюдается экспериментально, следовательно формула Клаузиуса - Мосотти является неточной.

## 11.2 Формула Дебая.

Мы еще вернемся к обсуждению величины  $\varepsilon_\infty$ , а сейчас перейдем к обсуждению ориентационной поляризации. Пусть мы имеем точечный диполь  $\vec{\mu}_0$ , который может свободно вращаться. Среднее значение дипольного момента на конкретное направление при этом равно нулю. Подействуем на этот диполь электрическим полем  $\vec{E}$  и вычислим среднее значение дипольного момента в направлении поля. Потенциальная энергия диполя во внешнем поле равна  $U = -\vec{\mu}_0\vec{E} = -\mu_0 E \cos\theta$ , где  $\theta$  - угол между диполем и внешним полем. Если не учитывать межмолекулярного взаимодействия (рассматривать, например, идеальный дипольный газ), то вероятность того, что угол между дипольным моментом  $\vec{\mu}_0$  и внешним полем  $\vec{E}$  будет

<sup>1</sup>Общепринятое написание фамилии Мосотти является не вполне верным, надо писать Мосотти. Мы, однако, будем придерживаться общепринятого написания

<sup>2</sup>В. Браун в своей книге [7] по поводу названия этой формулы на стр. 107 пишет, что сам Г.А. Лорентц считал, что формула (11.5) получена впервые Клаузиусом и Мосотти. Именно благодаря этому обстоятельству она известна в литературе как формула Клаузиуса - Мосотти. В действительности же в работе Мосотти, на которую указывает Лорентц, этой формулы нет. Эта формула содержится в работе Клаузиуса. Однако еще ранее аналогичная формула была представлена в работах Максвелла.



равен  $\theta$ , определяется распределением Больцмана

$$p(\theta) = \exp(-U(\theta)/k_bT).$$

Тогда среднюю проекцию дипольного момента на направление поля можно вычислить следующим образом

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \frac{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{k_b T}\right) \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu_0 E \cos \theta}{k_b T}\right) \sin \theta d\theta}.$$

Интегрирование производится в сферической системе координат во всем угловом пространстве. В силу аксиальной симметрии зависимости от азимутального угла нет. Эти интегралы легко вычисляются. Окончательный результат будет иметь вид (mu)

$$\langle \mu \rangle = \mu_0 \left( -\frac{k_b T}{\mu_0 E} + \operatorname{cth} \left( \frac{\mu_0 E}{k_b T} \right) \right). \quad (11.6)$$

Функция

$$L(x) = \operatorname{cth} x - \frac{1}{x}$$

называется функцией Ланжевена (в нашем случае  $x = \mu_0 E / k_b T$ ). Если напряженность поля не очень велика, то  $\mu_0 E / k_b T \ll 1$ , и можно разложить функцию Ланжевена в ряд, ограничившись при этом вторым членом разложения. Тогда для средней проекции дипольного момента на направление поля получим (mu1)

$$\langle \mu \rangle \approx \frac{\mu_0^2}{3k_b T} E. \quad (11.7)$$

Отсюда следует, что поляризация, обусловленная ориентационным механизмом, имеет вид

$$\vec{P}_\mu = \chi_\mu \vec{E},$$

где ориентационная восприимчивость

$$\chi_\mu = n \frac{\mu_0^2}{3k_b T}.$$

Дебай, рассматривая вопрос об ориентационной поляризации, предположил, что локальное поле совпадает с полем Лорентца и учтя, что общая восприимчивость диэлектрика есть сумма деформационной и ориентационной восприимчивостей  $\chi = \chi_\infty + \chi_\mu$ , получил для статической диэлектрической проницаемости следующее выражение, которое мы представляем в виде удобном для сравнения с формулой (11.5) (D)

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{4\pi}{3} \chi_\infty + \frac{4\pi}{3} n \frac{\mu_0^2}{3k_b T}. \quad (11.8)$$

Это уравнение подтверждается экспериментально для полярных газов и разбавленных растворов, и на нем основано вычисление дипольных моментов из измерений диэлектрической проницаемости таких систем. Однако для воды эта формула совершенно непригодна.

## 11.3 Теория Онзагера.

Следующий шаг в развитие этой теории сделал Онзагер, который показал, что несостоятельность этого уравнения для полярных жидкостей обусловлена неточностью выражения для локального поля Лорентца. Рассмотрим подход Онзагера. Выделим какую-либо дипольную молекулу с дипольным моментом  $\mu_0$  внутри однородного диэлектрика и опишем вокруг нее сферу  $S$  физически бесконечно малого радиуса. Поле выделенного диполя поляризует окружающую среду, причем при рассмотрении этого взаимодействия среду, находящуюся вне сферы  $S$ , можно принять за однородную сплошную диэлектрическую среду, а взаимодействие с диполями внутри этой сферы требует отдельного рассмотрения, т.к. эти диполи оказывают ориентирующее действие на выделенный диполь. Электрическое поле, которое возникает в точке расположения выделенного диполя в результате поляризации этим диполем среды вне сферы  $S$ , Онзагер назвал полем реакции  $\vec{E}_r$ , а поле, создаваемое диполями внутри сферы, - кавитационным полем. Поле реакции должно быть параллельным дипольному моменту выделенного диполя и, таким образом, усиливать как постоянный, так и индуцированный дипольные моменты этой выделенной молекулы. Вычислим поле реакции  $E_r$ . При вычислении предполагается, что из шара  $S$  удалены все диполи, за исключением выделенного, т.е. полость  $S$  заполнена какимто неполярным диэлектриком с проницаемостью  $\varepsilon_i$  отличной от диэлектрической проницаемости исходного дипольного диэлектрика  $\varepsilon_s$ , который окружает сферу  $S$ .

Совместим начало сферической системы координат с центром выделенного диполя, направив полярную ось  $z$  по направлению дипольного момента этого диполя  $\vec{e}_z \vec{\mu}_0$ , где  $\vec{e}_z$  - орг полярной оси. Для нахождения поля надо решить уравнение Лапласа для потенциала (Lap)

$$\nabla^2 \phi(r, \theta, \varphi) = 0, \quad (11.9)$$

причем можно сразу учесть то обстоятельство, что этот потенциал не зависит от азимутального угла  $\varphi$ , т.к. задача имеет осевую симметрию ( $\theta$  - полярный угол,  $r$  - радиальная координата). Тогда в сферических координатах это уравнение запишется в виде

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \phi}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left( \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + \text{ctg} \theta \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right) = 0.$$

Общее решение для этого уравнения хорошо известно, оно имеет вид

$$\phi(r, \theta) = \begin{cases} \sum_l A_l \left(\frac{r}{R}\right)^l P_l(\theta), & r \leq R, \\ \sum_l B_l \left(\frac{r}{R}\right)^{-l-1} P_l(\theta), & r \geq R, \end{cases}$$

где  $P_l(\theta)$  - полиномы Лежандра.

На границе выделенной сферы  $S$ , т.е. при  $r = R$ , должны удовлетворяться стандартные граничные условия для потенциала

$$\left. \begin{aligned} \phi_i &= \phi_e, \\ \varepsilon_i \frac{\partial \phi_i}{\partial r} &= \varepsilon_e \frac{\partial \phi_e}{\partial r} \end{aligned} \right|_{r=R}$$

Эти граничные условия необходимо дополнить условиями на бесконечности и в нуле. Индексами  $i$  и  $e$  обозначены величины относящиеся к внутренней области  $S$  и к внешней области относительно сферы  $S$ , соответственно. В связи с отсутствием внешнего поля, потенциал на бесконечности должен обращаться в ноль, причем

закон убывания должен быть обратно пропорционален квадрату расстояния, т.к. потенциал возбуждается дипольным моментом, т.е.

$$\phi_e(r \rightarrow \infty) \rightarrow \frac{1}{r^2} \Big|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 0.$$

При стремлении  $r \rightarrow 0$ , потенциал должен переходить в потенциал точечного диполя  $\mu_0$ , т.е.

$$\phi_i(r \rightarrow 0) \rightarrow \frac{\mu_0 \cos \theta}{r^2}.$$

С учетом этих аппроксимаций из решений уравнения Лапласа получатся выражения для потенциалов. Для внутренней области сферы S имеем

$$\phi_i(r, \theta) = A_1 \frac{r}{R} \cos \theta + \frac{\mu_0 \cos \theta}{r^2}.$$

Здесь мы пренебрегли постоянным слагаемым  $A_0$ , т.к. потенциал определен с точностью до аддитивной постоянной и, кроме этого, постоянный потенциал соответствует нулевой напряженности электрического поля. Заметим, что коэффициент  $A_1$  и определяет поле реакции.

Потенциал во внешней области имеет вид

$$\phi_e(r, \theta) = B_1 R^2 \frac{1}{r^2} \cos \theta.$$

Для определения коэффициентов  $A_1$  и  $B_1$  используем стандартные граничные условия на поверхности S. После сокращения на общие множители получим уравнения

$$\begin{cases} A_1 + \frac{\mu_0}{R^2} = B_1, \\ \varepsilon_i (A_1 - \frac{2\mu_0}{R^2}) = -2\varepsilon_e B_1. \end{cases}$$

Отсюда легко определяется коэффициент  $A_1$

$$A_1 = -\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_i}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} \cdot \frac{2\mu_0}{R^2}.$$

Таким образом потенциал поля реакции  $\phi_r$  имеет вид

$$\phi_r(r, \theta) = -\frac{\varepsilon_e - \varepsilon_i}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} \cdot \frac{2\mu_0}{R^3} r \cos \theta.$$

Соответственно электрическое поле этого потенциала - поле реакции (On)

$$\vec{E}_r = -\vec{\nabla} \phi_A = \vec{e}_z \frac{2}{R^3} \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_i}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} \mu_0. \quad (11.10)$$

Здесь также учтено, что орт полярной оси

$$\vec{e}_z = \vec{e}_r \cos \theta - \vec{e}_\theta \sin \theta,$$

где  $\vec{e}_r$  и  $\vec{e}_\theta$  - орты сферических координатных осей. Следовательно, поле  $\vec{E}_r$  направлено вдоль полярной оси и его направление совпадает с направлением выделенного диполя  $\vec{\mu}_0$ .

Это поле реакции индуцирует на выделенной молекуле дополнительный дипольный момент

$$\delta\mu = \alpha E_r = \alpha\beta\mu_0,$$

где  $\alpha$  - поляризуемость молекулы, а посредством  $\beta$  мы обозначили величину

$$\beta = \frac{2}{R^3} \frac{\varepsilon_e - \varepsilon_i}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i}.$$

В результате дипольный момент молекулы будет

$$\mu_r^{(1)} = \mu_0 + \delta\mu = \mu_0(1 + \alpha\beta).$$

Этот увеличенный дипольный момент, в свою очередь, будет сильнее поляризовать внешнее окружение, что приведет к усилению поля реакции, т.е. будет

$$E_r^{(2)} = \beta\mu_r^{(1)},$$

а это увеличение поля реакции приведет к увеличению индуцированного дипольного момента

$$\mu_r^{(2)} = \alpha E_r^{(2)} = \alpha\beta(\mu_0 + \delta\mu) = \mu_0(\alpha\beta + (\alpha\beta)^2).$$

Этот дипольный момент опять воздействует на среду, увеличивая поле реакции, которое, в свою очередь, увеличивает дипольный момент и т.д. Таким образом мы приходим к процедуре самосогласования, в результате которой получим, что эффективный дипольный момент молекулы, находящейся в полярном окружении будет равен сумме собственного дипольного момента и индуцированного полем реакции ( $\mu_r$ )

$$\mu_r = \mu_0(1 + \alpha\beta + (\alpha\beta)^2 + (\alpha\beta)^3 + \dots) = \frac{\mu_0}{1 - \alpha\beta}. \quad (11.11)$$

Отсюда мы можем выразить индуцированный реакционным полем дипольный момент

$$\Delta\mu = \mu_r - \mu_0 = \frac{\alpha}{1 - \alpha\beta} E_r,$$

т.к.  $E_r = \beta\mu_0$ . Следовательно, в полярном окружении молекула имеет эффективную поляризуемость (al)

$$\alpha_{eff} = \frac{\alpha}{1 - \alpha\beta}. \quad (11.12)$$

До сих пор мы рассматривали диэлектрик без внешнего поля. Пусть теперь этот полярный диэлектрик помещается во внешнее поле с вектором напряженности  $\vec{E}$ . Для вычисления диэлектрической проницаемости нам необходимо теперь определить действующее (локальное) на молекулу поле  $\vec{E}_{loc}$ . Для этого нам надо решить уравнение Лапаласа (11.9), но при других асимптотических граничных условиях. В силу того, что на систему наложено внешнее поле, то потенциал на бесконечности не должен теперь стремиться к нулю, а должен переходить в потенциал внешнего поля, которое мы полагаем однородным

$$\phi_e(r \rightarrow \infty) \rightarrow -Er \cos \theta' = -Ez',$$

где  $z'$  - ось параллельна вектору  $\vec{E}$ , но, вообще говоря, не совпадает с направлением дипольного момента выделенной молекулы,  $\theta'$  - полярный угол, отсчитываемый от оси  $z'$ . Теперь, для определения локального поля мы должны исключить самовоздействие выделенного диполя, поэтому из шара  $S$  мы удаляем эту выделенную молекулу. Следовательно, при  $r \rightarrow 0$  потенциал должен стремиться к постоянному значению

$$\phi_i(r \rightarrow 0) \rightarrow Const.$$

Стандартные граничные условия на поверхности S остаются без изменений. Тогда, для коэффициента  $A_1$ , определяющего фнутренний потенциал, получим

$$A_1 = -\frac{3\varepsilon_e}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} RE,$$

а электрическое поле внутри шара S, соответственно, будет (Ein)

$$\vec{E}_{in} = \vec{e}_{z'} \frac{3\varepsilon_e}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i} E = \vec{e}_{z'} g E, \quad (11.13)$$

где

$$g = \frac{3\varepsilon_e}{2\varepsilon_e + \varepsilon_i}.$$

Поле  $\vec{E}_{in}$  является полем кавитации по определению Онзагера. Именно это поле влияет на ориентацию диполя. Поле реакции  $\vec{E}_r$  не может ориентировать диполь, т.к. оно всегда параллельно дипольному моменту этой молекулы.

Прежде чем переходить к вычислению средней проекции дипольного момента на направление внешнего поля  $\vec{E}$ , обратим внимание на следующий аспект. Вычислим величину коэффициента  $B_1$

$$B_1 = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} RE.$$

Коэффициент  $B_1$  определяет дипольный момент, индуцированный на шаре S,  $\vec{\mu}_s$  (mus)

$$\vec{\mu}_s = B_1 R^2 = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} R^3 \vec{E}. \quad (11.14)$$

Шар S, по определению, представляет собой однородный диэлектрический шар с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_i$  помещенный в однородную диэлектрическую среду с проницаемостью  $\varepsilon_e$ . Из выражения (11.14) следует, что поляризуемость этого шара  $\alpha_s$  имеет вид (als)

$$\alpha_s = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_e}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_e} R^3. \quad (11.15)$$

Отсюда видно, что поляризуемость пропорциональна объему шара, т.к.  $\alpha_s \sim R^3$ . Предположим, что рассматриваемая сфера S заключает в себе единственную молекулу и, следовательно, радиус сферы равен среднему радиусу этой молекулы  $R = a$ . Если нас интересует только электронная поляризуемость молекулы, то мы должны или зафиксировать направление собственного молекулярного дипольного момента, или считать молекулу неполярной. Это будет соответствовать рассмотрению действия на данную молекулу высокочастотного электромагнитного поля, например, оптического диапазона, когда из-за инерционных свойств молекула не успевает ориентироваться в поле этого излучения. Тогда диэлектрическую проницаемость внутри шара S можно принять равной оптической диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_i = \varepsilon_{opt} = n_o^2$ . Пусть, далее, эта молекула находится в вакууме, тогда вне сферы диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_s = 1$ . С учетом этого, из (11.15) получим для поляризуемости молекулы выражение (almol)

$$\alpha_o = \frac{n_o^2 - 1}{n_o^2 + 2} a^3. \quad (11.16)$$

Воспользуемся этой формулой для оценки величины электронной поляризуемости, например, молекулы воды. Показатель преломления воды  $n_o = 1,333$ , средний радиус молекулы  $H_2O$  можно принять  $a \approx 1,5 \text{ \AA}$ . При этих значениях параметров формула (11.16) дает значение  $\alpha_o \approx 0,7 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ , что в два раза меньше экспериментального значения для поляризуемости молекулы воды  $\alpha_{H_2O} = 1,44 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$ . Если вместо показателя преломления взять значение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty = 1,8$ , то мы получим значение для поляризуемости в точности совпадающее с экспериментальным. Для нас, однако, сейчас важно подчеркнуть то, что поляризуемость молекулы по порядку величины равна кубу ее среднего радиуса, т.е.  $\alpha \approx R^3$ .

Перейдем теперь к вычислению средней проекции  $\langle \mu \rangle_E$  дипольного момента молекулы на направление внешнего поля  $\vec{E}$ . Эффективный дипольный момент выделенной молекулы имеет вид

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_r + \alpha_{eff} \cdot g \vec{E}.$$

Потенциальная энергия этого диполя в локальном (действующем) поле будет

$$U = -\mu \vec{E}_{in} = -g\mu_r \cos \theta E - \alpha_{eff}(gE)^2,$$

где  $\theta$  - угол между дипольным моментом и внешним полем, т.е. между векторами  $\vec{e}_z$  и  $\vec{e}_{z'}$ . Как видно второе слагаемое от угла не зависит, следовательно оно не будет давать вклад в ориентационную поляризацию. Теперь, используя больцмановское распределение (см. (11.6)), вычислим среднюю проекцию  $\langle \mu \rangle_E$  дипольного момента на направление внешнего поля. Ограничившись, также как и выше, первыми двумя членами в разложении функции Ланжевена, получим (muE)

$$\langle \mu \rangle_E \approx \left( \alpha_{eff} + \frac{\mu_r^2}{3k_bT} \right) gE. \quad (11.17)$$

Далее, следуя Онзагеру, мы примем следующее приближение: мы допустим, что сфера S имеет радиус, равный среднему молекулярному радиусу дипольной молекулы, т.е. примем  $R = a$ , где  $a$  - средний радиус молекулы. Диэлектрическую проницаемость внутри шара S можно положить  $\varepsilon_i = \varepsilon_\infty$  или даже, как у Онзагера,  $\varepsilon_i = n_o^2$ . Диэлектрическая проницаемость внешней области шара S равна искомой статической диэлектрической проницаемости диэлектрика, т.е.  $\varepsilon_e = \varepsilon_s$ . Результатом такого приближения является то, что локальное поле  $\vec{E}_{in}$ , действующее на выделенный диполь, можно, также как и в теории Лорентца, обозначить  $\vec{E}_1$ , подчеркнув тем самым, что в данной модели не учитывается межмолекулярное взаимодействие ближайших соседей с выделенной молекулой. С учетом выше сказанного выпишем значения параметров в новых обозначениях

$$\beta = \frac{2(\varepsilon_s - n_o^2)}{2\varepsilon_s + n_o^2}, \quad g = \frac{3\varepsilon_s}{2\varepsilon_s + n_o^2},$$

а для поляризуемости  $\alpha$  используем выражение (11.16).

Используя определение, для диэлектрической проницаемости выпишем общее выражение

$$\varepsilon_s = 1 + 4\pi n \langle \mu \rangle_E = 1 + 4\pi n g \alpha_{eff} + \frac{4\pi n \mu_o}{3k_bT} \frac{g}{(1 - \alpha\beta)^2}.$$

Введем обозначение

$$\varepsilon_\infty = 1 + 4\pi g \alpha_{eff},$$

и, кроме этого, будем считать, что

$$\varepsilon_\infty \approx n_o^2 \approx 1 \ll \varepsilon_s.$$

Тогда мы получим формулу Онзагера, которую обычно представляют в виде (ерOn)

$$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi n\mu_0^2}{9k_bT}. \quad (11.18)$$

Легко показать, что при  $\mu_0 = 0$  формула (11.18) переходит в формулу Клаузиуса - Мосотти (11.5) при условии  $\frac{4}{3}\pi a^3 n = 1$ , т.е. при условии, что молекулы заполняют весь доступный объем диэлектрика.

Отличие теории Онзагера от теории Дебая заключается в следующем. Дебай, используя локальное поле Лорентца в качестве действующего поля неявно предположил, что средняя проекция дипольного момента на направление внешнего поля  $\vec{E}$  параллельна также локальному полю Лорентца. Это фактически означает, что в ориентации диполя принимает участие поле реакции, которое, по определению, параллельно  $\mu_0$  и, следовательно, не может его ориентировать. По образному выражению Онзагера получается так, что молекулы ориентируют себя с помощью "ремешков от собственных сапог" [8]. Следствием такого самодействия является то, что из формулы Дебая (11.8), если ее разрешить относительно  $\varepsilon_s$ , следует вывод, что при температуре, равной некоторой критической температуре, которая называется температурой Кюри  $T = T_c$

$$T_c = \frac{4\pi n\mu_0^2}{3k_b(3 - 4\pi n\alpha)}$$

должен наблюдаться эффект неограниченного возрастания величины диэлектрической проницаемости, т.е. при  $T \rightarrow T_c$   $\varepsilon_s \rightarrow \infty$ . Понятно, что если учесть следующие члены в разложении функции Ланжевена, то вместо стремления к бесконечности получится состояние диэлектрического насыщения. Следовательно, ниже температуры  $T_c$  вещество должно обладать спонтанной поляризацией, т.е. проявлять сегнетоэлектрические свойства. Если в качестве такого вещества взять воду, то из теории Дебая следует, что вода должна проявлять свойства сегнетоэлектрика при комнатных температурах. Эксперимент не подтвердил этот вывод. Онзагер, устранив самодействие диполя с помощью поля реакции, устранил тем самым и это несоответствие, другим проявлением которого является "катастрофа" Мосотти.

Формула (11.18) дает для диэлектрической проницаемости воды существенно лучшие результаты, нежели формула Дебая. Однако, вместе с тем, расхождение расчетных и экспериментальных значений все еще велико. В связи с этим для ассоциированных жидкостей формула Онзагера не применима.

## 11.4 Теория Кирквуда.

Отличие теории Кирквуда от теории Онзагера, по существу, заключается в том, что в формуле (11.18) используется не собственный дипольный момент молекулы  $\mu_0$ , а эффективный дипольный момент, который получается при учете диполь-дипольного взаимодействия выделенного молекулярного диполя с дипольными моментами окружающих его молекул. Рассмотрим вычисление этой поправки сначала в общем виде. Внешнее поле отсутствует. Кроме этого при вычислении взаимной ориентации диполей не будем учитывать поляризуемость молекул, т.е. будем полагать  $\alpha = 0$ . В выделенной сферической области  $S$  введем сферическую

систему координат, направив полярную ось вдоль некоторой фиксированной оси  $z$ . В этой системе положение молекулярного диполя определяется радиус-вектором  $\vec{r}_i = r\{\vec{e}_{r,i}, \vec{e}_{\theta,i}, \vec{e}_{\phi,i}\}$  его центра, а ориентация дипольного момента - с помощью полярных и азимутальных углов  $\theta_i$  и  $\phi_i$ . Совокупность координат каждого диполя будем обозначать  $q_i$ , а совокупность координат всех диполей, т.е. конфигурационное пространство, будем обозначать символом  $Q$ .

Пусть сферическая область  $S$  содержит  $N$  молекул, каждая из которых обладает собственным дипольным моментом  $\vec{\mu}_{0i}$ . Тогда дипольный момент области  $S$  будет

$$\vec{M}(Q) = \sum_i^N \vec{\mu}_{0i}.$$

Квадрат дипольного момента  $\vec{M}$  можно выразить следующим образом

$$M^2 = \vec{M} \cdot \sum_i^N \vec{\mu}_{0i}.$$

Полную энергию диполь-дипольного взаимодействия этих  $N$  молекул обозначим  $U(Q)$ . Среднее значение квадрата дипольного момента  $M^2$  можно вычислить, используя распределение Больцмана

$$\langle M^2 \rangle = J \int M^2(Q) \exp\left(-\frac{U(Q)}{k_b T}\right) dQ,$$

где нормировочный интеграл  $J$  имеет вид

$$J = \int \exp\left(-\frac{U(Q)}{k_b T}\right) dQ$$

и интегрирование производится по всему конфигурационному пространству.

Используя определение  $M^2$ , выражение для  $\langle M^2 \rangle$  представим в виде (M2)

$$\langle M^2 \rangle = \sum_i^N \int \vec{\mu}_{0i} \left( J \int \vec{M}(Q) \exp\left(-\frac{U(Q)}{k_b T}\right) dQ' \right) dq_i, \quad (11.19)$$

где  $dQ'$  - элемент объема конфигурационного пространства за исключением  $i$ -го элемента объема  $dq_i$ .

Домножим и поделим внутренний интеграл в выражении (11.19) на интеграл  $J'$ , равный

$$J' = \int \exp\left(-\frac{U(Q)}{k_b T}\right) dQ',$$

и введем обозначения ( $\mu_i^*$ )

$$\vec{\mu}_i^* = J' \int \vec{M}(Q) \exp\left(-\frac{U(Q)}{k_b T}\right) dQ' \quad (11.20)$$

$$p_i = \frac{J'}{J}.$$

Смысл этих обозначений следующий:  $\vec{\mu}_i^*$  - это средний дипольный момент сферы  $S$  при фиксированном положении и ориентации диполя  $\vec{\mu}_{0i}$  или, другими словами,



дипольный момент сферы S, поляризованной одним из своих диполей;  $p_i$  - это вероятность того, что диполь  $\vec{\mu}_{0i}$  имеет данные модуль и ориентацию, т.е. функция распределения. Тогда для  $\langle M^2 \rangle$  можно написать (2M2)

$$\langle M^2 \rangle = \sum_i^N \int \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^* p_i dq_i. \quad (11.21)$$

Если все диполи примерно эквивалентны, т.е.  $\vec{\mu}_{0i} \approx \vec{\mu}_0$ , то все члены суммы (11.21) равны. Действительно, величина  $\langle \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^* \rangle$  усредняется по всем возможным значениям  $\vec{\mu}_{0i}$ , а т.к. мы полагаем  $|\vec{\mu}_{0i}|$  постоянной величиной (поляризуемость равна нулю), усреднение будет осуществляться только по ориентациям. Полагая, что в жидкости нет выделенного направления (жидкость изотропна), получим

$$\langle \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^* \rangle = \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^*$$

и, следовательно, (mm)

$$\langle M^2 \rangle = N \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^*. \quad (11.22)$$

Чтобы вычислить  $\vec{\mu}_i^*$  надо учесть взаимодействие выделенного фиксированного диполя  $\vec{\mu}_{0i}$  с  $z$  ближайшими соседними диполями. Величину  $\vec{\mu}_i^*$  можно представить как векторную сумму момента диполя  $\vec{\mu}_{0i}$  и среднего значения  $z$  ближайших соседей, тогда

$$\langle \vec{\mu}_{0i} \vec{\mu}_i^* \rangle = \mu_0^2 (1 + z \langle \cos \gamma_{ij} \rangle),$$

где

$$\langle \cos \gamma_{ij} \rangle = J_\gamma \int \cos \gamma_{ij} \exp \left( -\frac{U_{ij}}{k_b T} \right) d\omega_i d\omega_j,$$

где интеграл  $J_\gamma$  равен

$$J_\gamma = \int \exp \left( -\frac{U_{ij}}{k_b T} \right) d\omega_i d\omega_j.$$

Энергия  $U_{ij}$  - это энергия взаимодействия двух диполей,  $d\omega_i$  и  $d\omega_j$  - элементы телесных углов, в которых лежат направления этих диполей. Энергия взаимодействия двух диполей имеет вид

$$U_{ij} = -\frac{\mu_i \mu_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^3} (2 \cos \theta_i \cos \theta_j - \sin \theta_i \sin \theta_j \cos(\phi_i - \phi_j)).$$

Таким образом  $\langle \cos \gamma_{ij} \rangle$  - это средний косинус угла между соседними диполями.

Выражение  $1 + z \langle \cos \gamma_{ij} \rangle$  называется g-фактором Кирквуда

$$g = 1 + z \langle \cos \gamma_{ij} \rangle.$$

Тогда выражение (11.22) принимает вид (mmm)

$$\langle M^2 \rangle = N \mu_0^2 g. \quad (11.23)$$

Стягивая, далее, радиус сферы S до радиуса молекулы ( $N=1$ ), мы получим среднее значение квадрата дипольного момента молекулы с учетом диполь-дипольного взаимодействия с ближайшими соседями (mm)

$$\langle \mu^2 \rangle = \mu_0^2 g. \quad (11.24)$$

Подставив это значение вместо  $\mu_0^2$  в выражение (11.18), мы получим формулу Кирквуда (ерК)

$$\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(2\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{\varepsilon_s(\varepsilon_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi n\mu_0^2 g}{9k_b T}. \quad (11.25)$$

Основываясь на модели воды, предложенной Берналом и Фаулером, Кирквуд вычислил величину среднего косинуса угла между диполями молекул воды в этой модели

$$\langle \cos \gamma_{ij} \rangle = \cos^2 \frac{\theta}{2},$$

где  $\theta \approx 105^\circ$  - валентный угол молекулы воды. Ограничившись четырьмя ближайшими соседями выделенной молекулы воды, которые образуют с ней водородные связи, т.е. приняв  $z=4$ , для  $g$ -фактора получаем значение  $g=2,48$ . По данным рентгеноструктурного анализа для воды при комнатных температурах величина  $g$ -фактора равна примерно 2,5 [5]. Как видим, экспериментальное значение находится в прекрасном согласии с теоретическим. Используя это значение, можно получить весьма удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных значений статической диэлектрической проницаемости для воды. В настоящее время формула Кирквуда наиболее часто используется для оценки значений диэлектрической проницаемости полярных жидкостей.

В заключение этого раздела отметим существенную проблему, которая до конца не решена и в настоящее время. Эта проблема относится к выбору величины  $\varepsilon_\infty$  при вычислении статической диэлектрической проницаемости. Разные авторы, используя выше приведенные формулы Дебая, или Онзагера, или Кирквуда принимают различные значения для  $\varepsilon_\infty$ . Некоторые полагают  $\varepsilon_\infty = 1$ , другие считают, что  $\varepsilon_\infty = n_o^2 = 1.79$ , а некоторые используют экспериментальное значение  $\varepsilon_\infty \approx 5$  для инфракрасного диапазона. Из-за этого возникает существенная путаница и неопределенность как в числовых оценках, так и в теоретических подходах. На это уже давно было обращено внимание. Так, Харис и Олдер [5] объясняют повышенное значение  $\varepsilon_\infty$  в инфракрасном диапазоне тем, что на этих частотах все еще имеет место атомная деформационная поляризация. При вычислении деформационной поляризуемости (11.16) они вместо  $n_o^2$  взяли  $\varepsilon_\infty$ . Кроме этого они вычислили  $g$ -фактор, основываясь на модели Попла, согласно которой допускается деформация (изгиб) водородных связей. Они получили, что  $g$ -фактор меняется от 2,6 при  $0^\circ \text{C}$  до 2,46 при  $83^\circ \text{C}$ . Согласие с экспериментальными величинами  $\varepsilon_s$  в этом случае находится в пределах 2% в области температур от 0 до  $80^\circ \text{C}$ .

## Глава 12

# Распространение волн в диспергирующих средах

## Глава 13

# Элементарная теория излучения и спектров

# Глава 14

## Водородная связь

Уже давно было установлено явление молекулярной ассоциации. Еще в 1891 г. В. Нернст писал о необходимости специальной теории для объяснения поведения ассоциированных соединений. Из экспериментальных данных следовало, что ассоциаты образуют молекулы, содержащие, как правило, некоторые определенные функциональные группы. Например, спирты и фенолы легко образуют ассоциаты, а углеводороды их почти не образуют. В 1903 г. А. Вернер высказал предположение, что в солях аммония связь между молекулой аммиака и ионом осуществляется с помощью расположенного между ними протона. Такое взаимодействие он символизировал схемой  $(H_3N...H)X$ . В последующие годы идеи об существенной роли протона в некоторых соединениях независимо высказывали и другие исследователи. Однако временем рождения понятия водородной связи, видимо, следует считать момент выхода в 1920 г. известной работы В. Латимера и Р. Родебуша (J. Am. Chem. Soc. 1920. V. 42. P. 1419.), в которой они, по-сути, ввели понятие водородной связи, хотя эта идея противоречила так называемому правилу октетов. Эта работа стимулировала интенсивные исследования свойств водородной связи и к моменту выхода фундаментального обзорного труда Д. Пиментела и О. Мак-Клеллана в 1960 г. [1] число публикаций, так или иначе касающихся водородной связи, составляло более 3000. Исследования свойств и многочисленных проявлений водородных связей продолжают и в настоящее время. Литература по этой проблеме практически необозрима. В этой главе мы кратко охарактеризуем основные свойства водородной связи, сделав упор на тех, которые наиболее ярко проявляются в биологических молекулярных системах. Также будет дано некоторое представление о современной теории водородной связи.

### 14.1 Определение и основные характеристики соединений с водородными связями.

**Определение.** Согласно Дж. Берналу существуют следующие основные условия образования водородной связи: 1) наличие атома водорода (или его изотопов) на линии, соединяющей два электроотрицательных атома; 2) в качестве электроотрицательных атомов могут быть F, O, N, Cl и S (сейчас этот список может быть расширен, т.к. выявлена способность некоторых элементов с более низкой по сравнению с элементами второго периода электроотрицательностью (например, P, As и др.) включаться в образование водородной связи); 3) водородные связи предпочтительно линейны, т.е. два электроотрицательных атома и водород между ними

лежат на одной прямой.

Различают три типа молекулярных взаимодействий - химические связи, вандерваальсовы силы и водородные связи. Природа химических связей, как мы видели выше (гл. 12), определяется квантовым характером сил взаимодействия. Энергия химических связей определяется энергией диссоциации молекул и по порядку величины составляет несколько эВ. Силы Ван-дер-Ваальса представляют собой универсальный вид диполь-дипольного взаимодействия и энергия этого взаимодействия на два порядка меньше энергии химической связи. Отметим, что благодаря вандерваальсовым взаимодействиям происходит сжижение газов при низких температурах. Порядок величины энергии этого взаимодействия можно оценить из данных по теплоте испарения сжиженных газов. Водородные связи отличаются от перечисленных тем, что ее образование происходит тогда, когда атом водорода, входящий в состав одной молекулы  $R_1X - H$ , образует вторую (как правило более слабую) связь с атомом  $Y$ , входящим в состав другой молекул  $YR_2$ . В результате обе молекулы объединяются в комплекс  $R_1X - H...YR_2$  через так называемый водородный мостик  $-X - H...Y-$ , где собственно водородная связь изображается пунктиром. Молекула  $R_1X - H$  называется донором протона, молекула  $YR_2$  - акцептором протона. Энергия водородной связи варьируется в широких пределах, но в среднем она занимает промежуточное положение между энергией химической связи и вандерваальсовыми взаимодействиями, составляя по порядку величины десятые доли эВ. Типичные значения энергии водородной связи лежат в промежутке  $0,13 \div 0,35$  эВ, хотя ее минимальное известное значение составляет  $0,065$  эВ (т.е. того же порядка, что и энергия вандерваальсовых взаимодействий), а максимальное известное значение равно  $1,74$  эВ (т.е. приближается к значению энергии химической связи). В связи с широкой вариабильностью энергии водородных связей различают сильные и слабые водородные связи. Слабыми считаются водородные связи, если их энергия не превышает значения  $\sim 0,8$  эВ.

Экспериментальные исследования и квантово-химические расчеты показали, что наибольшей стабильностью Н-связь обладает при линейном расположении атомов в водородном мостике  $X - H...Y$ . Это свойство направленности водородной связи играет в геометрии образующихся комплексов такую же роль, как и направленность химических связей в геометрии молекул. Расстояние  $R_{HY}$  между водородом и электроотрицательным атомом в водородной связи меньше, чем сумма их вандерваальсовых радиусов. Следовательно, при образовании водородной связи эти атомы сближаются сильнее, чем при вандерваальсовом взаимодействии. Это обусловлено тем, что в химической связи  $X - H$  электронная плотность перераспределяется между атомами неравномерно, стягиваясь к электроотрицательному атому. Благодаря этому водород приобретает парциальный положительный заряд, что позволяет ему эффективнее взаимодействовать с другим электроотрицательным атомом. Так, например, Кокрэн по данным рассеяния рентгеновских лучей для ряда соединений определил интегральную электронную плотность для атома водорода (т.е. число электронов, приходящихся на один атом), входящего в химическое соединение. Он получил, что для атома Н, ковалентно связанного с атомом кислорода О, она составляет  $0,4e$ , а для атома Н, ковалентно связанного с менее электроотрицательным атомом углерода С - почти  $0,8e$  ( $e$  - элементарный заряд). Другими словами, парциальный заряд атома водорода в соединении  $O - H$  составляет  $+0,6e$ , а в соединении  $C - H$  - всего  $+0,2e$ . В настоящее время вычислительные методы квантовой химии позволяют достаточно точно вычислять парциальные заряды атомов, образующих связанную молекулярную систему.

### 14.1.1 Некоторые свойства соединений с водородными связями.

Водородные связи определяют характерные свойства многих соединений. На разрыв водородной связи при плавлении и испарении требуется энергия порядка 0,4 эВ, а на разрушение вандерваальсовых связей - энергия около 0,01-0,05 эВ. Поэтому вещества, в которых имеются межмолекулярные водородные связи (ассоциированные жидкости), обладают сравнительно высокими теплотами испарения и плавления. Например, в ряду соединений, представленных в таблице 1, каждая молекула содержит 10 протонов и 10 электронов, однако температуры плавления и кипения этих соединений сильно отличаются, особенно для воды

Таблица 1.

	$T_{melt}, ^\circ C$	$T_{boil}, ^\circ C$
$Ne$	-249	-246
$HF$	-92	+19
$H_2O$	0	100
$NH_3$	-78	-33
$CH_4$	-184	-161

Характерным примером влияния водородных связей на свойства вещества является следующий. Для двух изомеров: этанола  $C_2H_5OH$  и диметилового эфира  $CH_3OCH_3$  температуры кипения различаются на  $102^\circ$  ( $78^\circ C$  и  $-24^\circ C$ , соответственно), а теплоты испарения отличаются на 24 кДж/моль (42,63 и 18,6 кДж/моль, соответственно). Этанол в отличие от диметилового эфира является ассоциированной жидкостью с межмолекулярными водородными связями. Другим примером является изменение температуры кипения в ряду гидридов элементов 6- группы: в ряду от  $H_2Te$  до  $H_2S$  температура кипения монотонно понижается и только у  $H_2O$  она резко повышается благодаря ассоциации молекул воды через водородные связи.

Характерным спектроскопическим проявлением водородной связи является уменьшение частоты  $\nu(XH)$  продольных валентных колебаний группы  $X - H$  в молекулы-донора при образовании водородной связи с молекулой-акцептором. Это уменьшение частоты  $\Delta\nu$  варьирует от  $\sim 10 \text{ см}^{-1}$  для очень слабых связей до  $2 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$  для сильных связей. Уменьшение частоты тем сильнее, чем короче равновесное расстояние между электроотрицательными атомами  $X...Y$  в водородной связи.

Различают межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи. Межмолекулярные Н-связи включают ассоциацию двух молекул одного и того же или различных соединений. Однако получающиеся при этом комплексы не обязательно являются бинарными. В связи с тем, что зачастую одна молекула может образовывать несколько водородных связей, существуют весьма разветвленные молекулярные структуры в виде цепочек, колец или пространственных сеток. Внутримолекулярные водородные связи образуются между атомными группами одной и той же молекулы. Первоначально это явление называлось хелация, т.е. клешнеобразование. Впоследствии отказались от этого термина, сохранив его применительно к взаимодействию с атомами металлов. Внутримолекулярные водородные связи широко представлены в биологических молекулах - белках, ДНК и др.

Обширный фактический материал проявления водородных связей в различных свойствах веществ, который за небольшим исключением не потерял своей ценности и в настоящее время, собран в монографии [1]. К ней мы и отсылаем читателя для более подробного ознакомления.

# Глава 15

## Вода и ее свойства.

Наиболее важной и интересной молекулярной системой с водородными связями, как с точки зрения технических приложений, так и с точки зрения биологической науки, является вода. Трудно переоценить роль воды в живой природе. Эта роль выражается кратким слоганом, подобным поговорке, "вода - основа жизни". В этом разделе мы кратко рассмотрим основные физико-химические свойства воды и отметим ряд особенностей этих свойств - так называемые аномалии. Аномальными или необычными свойствами воды называются такие, которые отличаются от аналогичных свойств для других (обычных) жидкостей, под которыми, как правило, понимают простые жидкости (например,  $CCl_4$  или сжиженные благородные газы), расплавы металлов, органические жидкости (например, спирты или бензин) и т.п.

Обширный экспериментальный материал по физико-химическим свойствам воды в трех ее агрегатных состояниях, а также обзор и критический анализ теоретических и модельных построений, представлен в работе [2], которая не потеряла свою актуальность и настоящее время. Ниже мы также приводим данные для трех агрегатных состояний воды, т.к. изменение свойств воды в точках фазовых переходов при плавлении и испарении имеют большое значение для понимания самих этих свойств.

### 15.1 Некоторые "аномальные" свойства воды.

#### 15.1.1 Плотность.

Наибольшую известность имеет свойство аномалии плотности воды при температурном переходе через точку плавления. Во-первых, плотность воды больше плотности льда, поэтому лед плавает на поверхности воды. Во-вторых, после таяния льда плотность воды увеличивается, достигая максимума при  $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , и только затем уменьшается с ростом температуры. В обычных жидкостях плотность всегда уменьшается с повышением температуры, а плотность расплава меньше плотности твердой фазы. Уменьшение плотности, например, металлов при переходе через точку плавления составляет 2-4%, а у воды этот скачок около 10%, причем в обратную сторону. Таким образом, изменение плотности воды при плавлении отличается как по знаку, так и по величине от аналогичного изменения в обычных жидкостях.

Воду можно переохладить, т.е. создать условия, при которых она будет оставаться в жидком состоянии и ниже  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При атмосферном давлении тщательно очищенная вода при осторожном охлаждении может оставаться в жидком состоянии до  $-21\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При переохлаждении воды в тонких капиллярах можно достичь



более низких температур. Есть данные о переохлаждении воды до  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Интересно отметить, что плотность переохлажденной воды по мере понижения температуры уменьшается, приближаясь к плотности льда. Плотность самого льда при понижении температуры остается практически постоянной.

### 15.1.2 Сжимаемость.

Другим свойством воды, отличающим ее от обычных жидкостей, является немонотонный характер температурной зависимости изотермической сжимаемости воды. Сжимаемость характеризует степень уменьшения объема при увеличении давления и количественно описывается изотермическим модулем всестороннего сжатия  $K = -V(\partial P/\partial V)_T$ . В обычных жидкостях сжимаемость увеличивается при повышении температуры. В воде же сжимаемость при нагревании от  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  сначала уменьшается, достигая минимума при  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  и только потом начинает увеличиваться.

Свойства вещества, имеющие экстремум (минимум или максимум) в зависимости от значения некоторого параметра, называются экстремальными свойствами. Таким образом, плотность и сжимаемость воды характеризуются экстремальным поведением при изменении температуры. Существование экстремума функциональной зависимости  $f(x)$  часто можно объяснить тем, что эта функция является суммой двух других  $f(x) = f_1(x) + f_2(x)$ , одна из которых является возрастающей, а другая убывающей. В области, где функции  $f_1(x)$  и  $f_2(x)$  примерно равны и будет наблюдаться экстремум. Поэтому, видимо, указанные экстремальные свойства воды обусловлены противоположным действием двух факторов. Один из них это разупорядочивающее тепловое движение, природа другого обусловлена, видимо, водородными связями.

К этому же свойству можно отнести следующее наблюдение. При нормальном давлении среднее расстояние между соседними атомами кислорода в воде равно примерно  $2,82\text{ \AA}$ . При увеличении внешнего давления это расстояние начинает уменьшаться, достигая значения примерно  $2,79\text{ \AA}$  при давлении около 2000 атмосфер, однако, затем это расстояние начинает увеличиваться с дальнейшим ростом давления, выходя на плато при давлении выше 4000 атм; среднее расстояние между соседними атомами кислорода при этом равно примерно  $2,815\text{ \AA}$ . Такая экстремальная зависимость среднего расстояния между соседними атомами кислорода воды от внешнего давления говорит о конкуренции каких-то структурных процессов в молекулярной системе.

### 15.1.3 Теплоемкость.

Еще одной характеристикой воды, которая необычным образом зависит от температуры, является теплоемкость. Здесь можно отметить три момента. Во-первых, при плавлении теплоемкость воды увеличивается в два раза: для льда в точке плавления теплоемкость при постоянном давлении  $c_p = 9\text{ кал}/(\text{моль К})$ , а для воды она равна  $18\text{ кал}/(\text{моль К})$ . Во-вторых, теплоемкость  $c_p$  для жидкого состояния воды, оставаясь примерно равной  $18\text{ кал}/\text{моль}$ , немонотонно меняется с повышением температуры, достигая минимума при  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Теплоемкость при постоянном объеме  $c_v$  при этом немного, но монотонно уменьшается. В-третьих, для переохлажденной воды теплоемкость  $c_p$  нелинейно увеличивается с понижением температуры, достигая значения  $28\text{ кал}/(\text{моль К})$  при  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Такой сложной температурной зависимости

теплоемкости не наблюдается ни для какого другого вещества. Теплоемкость, как хорошо известно, определяет количество теплоты (энергии), необходимое для нагревания данного тела на один градус (удельная теплоемкость относится к единице массы). Значение этой величины связано с числом степеней свободы системы, на каждую из которых в условиях равновесия приходится энергия  $\frac{1}{2}k_bT$ . Для твердых тел при не очень высоких температурах выполняется закон Дюлонга и Пти, согласно которому молярная теплоемкость твердого тела, состоящего из одинаковых атомов, равна  $c = N_A 3k_bT = 3R$ , где  $N_A$  - число Авогадро,  $R$  - универсальная газовая постоянная,  $k_bT$  - средняя энергия, приходящаяся на одну колебательную степень свободы. Согласно этой интерпретации мы должны предположить, что при плавлении льда число степеней свободы воды удваивается. По-видимому это действительно так, ибо теплоемкость воды сохраняет свое значение вплоть до температуры кипения и только при переходе в пар она меняется скачком до значения немногим меньшее, чем у льда в точке плавления. Теплоемкость водяного пара при температурах выше  $100\text{ }^\circ\text{C}$  остается примерно постоянной и равной  $c_p \approx 6$  кал/(моль К), а теплоемкость льда монотонно (почти линейно) уменьшается при понижении температуры до нуля при абсолютном нуле температур (см. [2]). В точке плавления льда также испытывают скачок энтропия и энтальпия воды:  $\Delta S|_{fus} \approx 5,3$  кал/(моль К),  $\Delta H|_{fus} \approx 1,44$  ккал/моль, соответственно. Однако в точке кипения эти величины испытывают существенно более сильные изменения:  $\Delta S|_{vap} \approx 26$  кал/(моль К),  $\Delta H|_{vap} \approx 10$  ккал/моль. Сравнение энтальпии испарения с энтальпией сублимации льда  $\Delta H|_{sub} \approx 12$  ккал/моль показывает, что в жидкой воде водородные связи присутствуют примерно в такой же степени, как и во льду. Однако, сравнение энтропии испарения с энтропией сублимации льда  $\Delta S|_{sub} \approx 45$  кал/(моль К) показывает, что сетка водородных связей в воде существенно менее упорядочена, чем во льду. Резонно поставить вопрос, какая причина ответственна за увеличение теплоемкости в переохлажденной воде?

## 15.2 Диэлектрические свойства воды.

Другим важным классом свойств воды являются ее диэлектрические свойства. Хорошо известно, что статическая диэлектрическая проницаемость воды  $\epsilon_s$  характеризуется большим значением по сравнению с другими низкомолекулярными жидкостями. Например, при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$   $\epsilon_s = 78,3$ . Отметим, что есть еще ряд низкомолекулярных жидкостей с большим значением статической диэлектрической проницаемости: при температуре  $25\text{ }^\circ\text{C}$  цианистый водород имеет диэлектрическую проницаемость 106,8; формамид - 109,5; серная кислота - 101. При  $0\text{ }^\circ\text{C}$  диэлектрическая проницаемость втористого водорода равна 83,6. Эти примеры практически исчерпывают вещества с  $\epsilon_s$  большей, чем у воды. Высокое значение диэлектрической проницаемости воды обусловлено тем, что молекула воды является полярной и имеет постоянный дипольный момент  $\mu = 1,85$  D в газовой фазе (D (Дебай) внесистемная единица электрического дипольного момента  $1D = 10^{-18}$  эл.-ст. единиц в гауссовой системе единиц измерения (СГС)).

Диэлектрическая проницаемость вещества обуславливается двумя процессами - деформационной и ориентационной поляризацией молекул вещества при действии внешнего электрического поля. Деформационная поляризация определяется смещением электронов и ядер из своих равновесных положений под действием внешнего поля, а ориентационная - поворотом (ориентацией) постоянных молекулярных

дипольных моментов (если молекулы таковым обладают, т.е. если они являются полярными молекулами). Деформационная поляризация обусловлена поляризуемостью молекул и, в грубом приближении, пропорциональна объему молекулы. Вклад ее в диэлектрическую проницаемость не велик и определяет показатель преломления вещества при действии световых волн. Существует определенная проблема, связанная с вычислением деформационной поляризации при действии электромагнитных полей инфракрасного и дальнего инфракрасного спектрального диапазонов - проблема вычисления так называемой диэлектрической проницаемости на бесконечно высоких частотах  $\varepsilon_\infty$ . Мы обсудим эту проблему ниже, а здесь отметим, что для воды оптическая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon_{opt} = n_o^2 = 1,798$  ( $n_o = 1,333$  - показатель преломления воды), а  $\varepsilon_\infty \approx 3 \div 5$ . Отличие  $\varepsilon_{opt}$  от  $\varepsilon_\infty$  обусловлено атомной поляризуемостью, природа которой является предметом дискуссии и в настоящее время.

**Статическая диэлектрическая проницаемость воды.** Основной вклад в статическую диэлектрическую проницаемость воды вносит ориентационная поляризация. Прежде чем рассмотреть основные теоретические подходы к вычислению  $\varepsilon_s$ , отметим интересную особенность температурной зависимости  $\varepsilon_s$  для воды.

Таблица 2

T, °C	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	10	20	30	40
$\varepsilon_{s\parallel}$	144	135	128	122	116	110	105				
$\varepsilon_{s\perp}$	120	108	102	100	98	96	90				
$\varepsilon_s$							87,7	83,8	80,1	76,5	73,2

В этой таблице приведены значения статической диэлектрической проницаемости льда и воды. Диэлектрическая проницаемость льда является анизотропной величиной:  $\varepsilon_{s\parallel}$  - проницаемость в направлении вдоль оси симметрии кристалла льда  $C_6$ ,  $\varepsilon_{s\perp}$  - перпендикулярно этой оси. Из таблицы видно, что в точке фазового перехода наблюдается небольшой скачок значения диэлектрической проницаемости для  $\varepsilon_{s\perp}$  - примерно на 2 единицы. Для  $\varepsilon_{s\parallel}$  этот скачок больше - 17 единиц. Если диэлектрическая проницаемость определяется ориентацией (вращением) молекулярных диполей во внешнем поле, то при затвердевании образца следовало бы ожидать обратного эффекта - уменьшения значения диэлектрической проницаемости. Кроме этого с понижением температуры льда диэлектрическая проницаемость монотонно растет, достигая при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  значений  $\varepsilon_{s\parallel} \approx 270$ , а  $\varepsilon_{s\perp} \approx 190$ . Как мы увидим ниже вращение молекул во льду носит особый характер и объясняется с помощью L- и D-дефектов Бьеррума.

# Глава 16

## Справочник

### 16.1 Эталоны

**Эталоном единицы длины** является метр - отрезок, на котором укладывается 1650763,73 длин волн электромагнитного излучения в вакууме, соответствующего переходу  $5d_5 \rightarrow 2p_{10}$  изотопа атома криптона  $^{86}\text{Kr}$ .

**Эталоном единицы времени** является секунда - интервал времени, за который совершается 9192631770 колебаний гармонического осциллятора, частота которого равна резонансной частоте перехода между уровнями сверхтонкой структуры основного состояния изотопа атома цезия  $^{133}\text{Cs}$ .

**Эталоном единицы массы** является килограмм - масса платино-иридиевой гири, хранящейся в Международном бюро мер и весов в г. Севр, близ Парижа. Связать единицу массы с массой атомных частиц не позволяет точность их определения, она уступает точности взвешивания макроскопических тел.

# Литература

1. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан. Водородная связь. М.: Мир, 1964. - 462 с.
2. Д. Эйзенберг, В. Кауцман. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеиздат, 1975. - 280 с.
3. Б.Е. Конуэй. Процессы переноса и сольватации протона в растворах. В сб. Современные аспекты электрохимии. Под ред. Дж. Бокриса и Б. Конуэя. М.: Мир, 1967. С. 55 - 169.
4. П. Дебай. Полярные молекулы. М.: ГНТИ, 1931. - 286 с.
5. Р. Робинсон, Р. Стокс. Растворы электролитов. М.: ИЛ, 1963. - 646 с.
6. Г.Н. Зацепина. Свойства и структура воды. М.: МГУ, 1974. - 167 с.
7. В. Браун. Диэлектрики. М.: ИЛ, 1961. - 326 с.
8. А.Р. Хиппель. Диэлектрики и волны. М.: ИЛ, 1960. - 438 с.