

ПОСТУПАТЕЛЬНОЕ ДВИЖЕНИЕ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА МЕЖДУ ГАЗОВОЙ
И КОНДЕНСИРОВАННОЙ СРЕДАМИ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭФФЕКТА САМОПОДОБИЯ
И ЧЕТЫРЕХМЕРНОГО ПРОСТРАНСТВА

В. К. Колюхов, Е. В. Степанов, С. К. Борисов

Повторно зарегистрирован эффект самоподобия при течении разреженного водяного пара между двумя сосудами конечного объема с коэффициентом подобия $3/4$. Определено понятие гибридных молекул воды и построена теоретическая модель, описывающая поведение таких молекул при взятии пробы водяного пара. Модель описывает поступательное движение молекул воды вблизи поверхности раздела газа и конденсированной среды с учетом действия силовых полей, и как следствие, криволинейной формы траекторий молекул. Модель использует конструкции расслоения пространства и цепей Маркова. Предложен новый метод определения коэффициента подобия, основанный на сравнении графиков давления как функции времени, который существенно увеличивает точность определения коэффициента подобия.

Ключевые слова: молекула воды, размерность векторного пространства, условная вероятность, цепь Маркова.

Введение. Один из путей поиска новых физических свойств молекул воды состоит в исследовании промежуточного (гибридного) состояния молекул, когда они находятся вблизи поверхности конденсированной фазы. С одной стороны, они сохраняют качества, присущие свободным молекулам, как-то вращаться и свободно перемещаться по пространству. С другой стороны, они испытывают на себе влияние силовых полей раз-

личной природы, которые существуют вблизи поверхности раздела фаз, и изменяют свои физические свойства.

Поступательное движение молекул воды вблизи поверхности конденсированной фазы представляет интерес для явления адсорбции-десорбции с поверхности твердого тела и для процессов конденсации и испарения молекул с поверхности жидкости. В этом, пока мало изученном случае, молекула ведет себя как частица газа, но силовые поля влияют на движение молекулы, делая ее траекторию сложной, отличной от прямолинейного инерционного движения.

Трансляционное движение молекул в газовой фазе принято делить на две части: это свободное инерционное движение молекулы и столкновение между молекулами или с поверхностью конденсированной фазы. Для описания первого типа движения в 3D-пространстве требуется трехмерное вещественное векторное пространство с евклидовой метрикой \mathbf{R}^3 , которое позволяет задать направление движения молекулы (направление вектора скорости) и расстояние, на которое перемещается молекула (длина свободного пробега). Для его описания требуются только одномерные подпространства, так как движение происходит по прямым линиям. Второй тип движения предполагает существование силового поля, которое изменяет характер движения молекулы, делая ее траекторию криволинейной, качественно отличной от прямолинейного инерционного движения. Например, в простейшем случае движения по окружности требуется уже плоскость или двухмерное подпространство \mathbf{R}^2 . Поэтому в случае с силовыми полями следует ожидать увеличения размерности векторного пространства, чтобы правильно описать трансляционное движение молекул.

В кинетике газовой среды при вычислении давления газа на стенку считается, что замена одномерного подпространства на двухмерное и обратно происходит автоматически и не требуют дополнительного внимания. Но такой подход оказывается недостаточным для случая молекулы вблизи поверхности раздела двух сред, когда на молекулу постоянно действует силовое поле, но при этом она сохраняет способность передвигаться по 3D-пространству. Для правильного описания движения молекулы в этих условиях требуется ввести дополнительное одномерное подпространство \mathbf{R} к трем уже существующим в \mathbf{R}^3 . Ведение дополнительного подпространства происходит неявным образом, когда вводится система координат с тремя криволинейными переменными, например, сферическая $(r, \alpha, \beta, \gamma)$. В дополнительном подпространстве \mathbf{R} в качестве координаты используется радиус сферы r . Таким образом, первым признаком изменения характера

поступательного движения молекулы, связанного с силовыми полями вблизи поверхности раздела двух сред, является замена \mathbf{R}^3 на \mathbf{R}^4 .

Общий вывод, который можно сделать из сказанного выше, состоит в том, что увеличение размерности векторного пространства для описания движения частицы в газовой фазе не является чем-то новым и необычным, часто оно происходит неявным образом. Создание на эксперименте условий, при которых такое увеличение становится обязательным, составляет предмет настоящей и предыдущей работ [1].

Есть еще одно предположение, которое связывает \mathbf{R}^3 пространство и давление газа. Оно заложено в уравнение идеального газа $PV = NkT$, где предполагается, что каждая порция молекул N в правой части равенства производит одинаковое по величине газовое давление P из левой части равенства при постоянном объеме и температуре, вне зависимости от типа молекул или их состояния. Это предположение оказывается неправильным для молекул с описанием трансляционного движения в \mathbf{R}^4 пространстве. Давление газа P оказывается меньше и составляет величину $3/4$ давления идеального газа, что соответствует вероятности, с которой молекулу можно обнаружить в \mathbf{R}^3 пространстве.

Экспериментальная часть. Экспериментальная установка состоит из двух стеклянных сосудов, соединенных каналом, состоящим из стеклянных трубок, трубок из вакуумной резины и стеклянным краном, который регулирует подачу водяного пара между сосудами. Один сосуд V_b полностью заполнен шариками из корундовой керамики диаметром 2 см, другой сосуд V_a предназначен для сбора водяных паров, которые поступают из сосуда V_b . Этот сосуд всегда пуст перед началом эксперимента, к нему присоединен манометр для измерения давления водяных паров. Объем сосуда V_a составляет 545 см^3 , а размер сосуда V_b выбран таким, чтобы объем свободного пространства внутри сосуда, сумма зазоров между шариками, был примерно равен объему сосуда V_a . Установка снабжена устройством для получения водяного пара нужного давления за счет испарения жидкой воды.

Наша установка не отличается от многих других установок, предназначенных для изучения явления адсорбции-десорбции газов с поверхности твердого тела. Различие заключается в выборе методики наблюдения за процессами. Вместо принятого метода непрерывного наблюдения за тем, как ведет себя давление водяных паров сначала при адсорбции, а затем при десорбции, мы разделяем десорбирующие пары воды на отдельные пробы. Пробы имеют одинаковую продолжительность в 1 секунду, и разделены между собой интервалом времени в 1 минуту.

Разделение потока паров воды на отдельные порции имеет свои преимущества по сравнению с методом непрерывного наблюдения. После отбора каждой пробы мы знаем сколько водного пара в единицах PV_a вышло из сосуда с адсорбентом. Наблюдая во время отбора пробы за повышением давления в сосуде V_a , мы имеем график давления $P(t)$ как функцию времени, и можем сравнивать эти графики для нескольких последовательных проб. И главное, мы получаем масштаб давлений водяного пара, с которыми мы имеем дело. В методе непрерывного наблюдения такого масштаба нет, поэтому приходится использовать в качестве масштаба давление насыщенного водяного пара.

В настоящей работе мы предлагаем другой способ сравнения двух графиков. Для этого график первой пробы умножается на 3, а второй пробы на 4, и полученные графики сравниваются друг с другом по 20 точкам, каждая из которых соответствует измеренному давлению паров воды в сосуде V_a . Так что вместо 4–5 точек $P(t)$, которые использовались прежде при вычислении dP/dt , теперь для сравнения используются все 20 точек. Хорошее совпадение графиков для двух проб на рис. 1 говорит о том, что отношение $3/4$ выполняется намного точнее, чем было показано раньше.

Выпускной кран, установленный на трубке, которая соединяет колбу V_b с адсорбентом с пустой колбой V_a с манометром, разрешает парам воды перетечь из одной колбы в другую. Поворот крана из полностью закрытого состояния в открытое, а затем снова в закрытое, формирует временной профиль потока водяного пара и график давления $P(t)$.

Подвижная часть стеклянного вакуумного крана имеет проходное отверстие диаметром 4 мм, которое совпадает с таким же по размеру отверстием в стеклянной трубке в положении, когда вакуумный кран полностью открыт. Поворот крана на пол-оборота за одну секунду обеспечивает отбор пробы водяного пара, после чего кран оказывается в полностью закрытом состоянии. Вращение крана происходит равномерно по времени, поэтому площадь s проходного отверстия от нуля до полного открытия описывается первой формулой, а вторая часть пути до закрытия дается второй формулой:

$$s = \frac{r^2}{2}(\alpha - \sin(\alpha)) \quad 0 \leq \alpha \leq \pi; \quad s = \frac{r^2}{2}(2\pi - \alpha + \sin(\alpha)) \quad \pi \leq \alpha \leq 2\pi, \quad (1)$$

где r – радиус проходного отверстия, α – удвоенный угол поворота.

Подробности, связанные с вращением крана, объясняются тем, что именно кран формирует графики давления $P(t)$. В этом можно убедиться, сравнив вид первой функции в (1) с графиком на рис. 1. Эту функцию можно интерпретировать как площадь отверстия, которая доступна для прохода молекул от момента открытия крана $\alpha = 0$

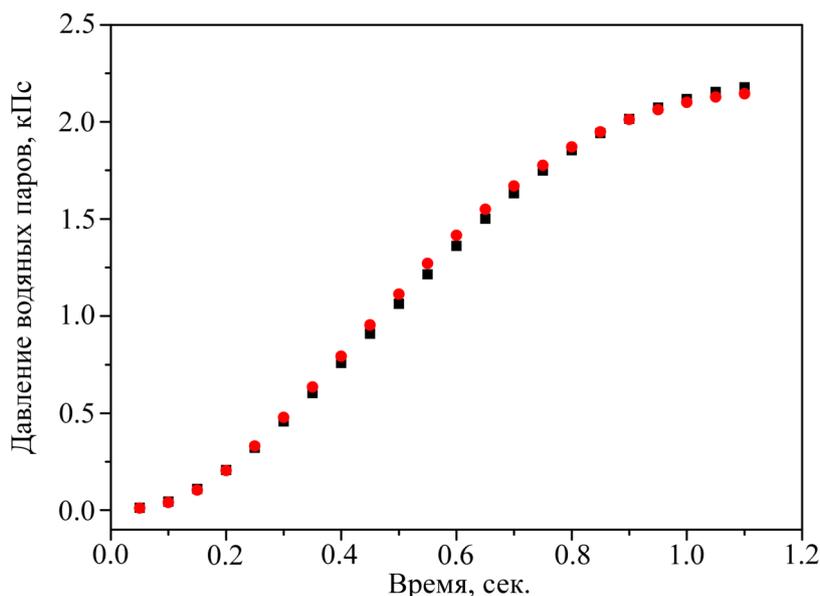


Рис. 1: Давление паров воды в сосуде V_a как функция времени при взятии двух последовательных проб водяного пара. Величина давления для первой пробы увеличена в 3 раза (квадраты), величина давления для второй пробы увеличена в 4 раза (круги). Каждая точка на графике соответствует моменту времени, когда регистрировалось давление паров воды.

до момента времени, когда угол поворота будет равен $\alpha/2$. Следует, однако, учесть, что переменная α утрачивает свое первоначальное значение угла поворота крана, превращаясь в стандартную угловую переменную с диапазоном изменения $0 \leq \alpha \leq 2\pi$. В предельном случае полностью закрытого крана $\alpha = 2\pi$ эта величина равна πr^2 , т.е. площади отверстия в кране.

Теоретическая модель. В теоретической части настоящей работы будут использованы две известные математические конструкции, это расслоение пространства и цепи Маркова. Мы будем называть молекулы воды гибридными, если для описания их поступательного движения требуется 4D векторное пространство. Теоретическая модель призвана объяснить, каким образом и в результате чего возникает соотношение подобия в серии следующих друг за другом проб водяного пара.

Для наглядности изложения мы будем говорить, что молекулы находятся в некотором пространстве, но на самом деле молекулы воды находятся либо в сосуде V_b , либо в сосуде V_a , или движутся в потоке водяных паров между сосудами. Различные пространства требуются для описания поступательного движения молекул, и замена одно-

го пространства на другое означает, что изменился только способ описания движения молекулы.

Первый этап описания того, как превращаются гибридные молекулы в обычные молекулы, состоит в расслоении векторного четырехмерного пространства E на базу M и одномерное пространство. Введение пространства E основано на аргументах, которые были приведены во вводной части настоящей работы. База расслоения есть тоже векторное пространство, но его размерность всегда меньше, чем размерность E . Конструкция расслоения допускает варианты с выбором M . Пространство M может входить в состав пространства E , но может быть самостоятельной структурой. Мы выбираем второй вариант и полагаем, что в качестве базы можно использовать S^3 трехмерную сферу единичного радиуса.

Расслоению соответствует отображение $\pi : E \mapsto S^3$ исходного или начального пространства E на базу S^3 . Отображение π следует рассматривать как фазовый переход второго рода, где вместо изменения симметрии при переходе изменяется размерность пространства, а вместе с этим изменяется и его геометрия.

Опишем далее в терминах вероятности как реализуется отображение π . Пусть пространство M входит в состав пространства E , т.е. является его трехмерным подпространством. Будем считать, что вероятность обнаружить гибридную молекулу в E равна единице. Это означает, что выбранная для наблюдения молекула обязательно находится в E . Предположим, что эта молекула может находиться с равной вероятностью $1/4$ в каждом из 4 одномерных подпространств. Тогда вероятность P обнаружить гибридную молекулу в M равняется $3/4$.

Воспользуемся далее стереографической проекцией St сферы S^3 на M , которая взаимно-однозначно каждой точке на сфере S^3 сопоставляет точку (вектор) в трехмерном векторном пространстве M . Выполнив обратную стереографическую проекцию St^{-1} , обнаружим, что вероятность найти молекулу на S^3 сохранила свою величину $P = 3/4$. Поэтому отображение π является композицией двух отображений $E \mapsto M$, $M \subset E$ и $St^{-1} : M \mapsto S^3$.

Вероятность P можно определить из экспериментальных наблюдений, если предположить, что результаты измерений для двух следующих друг за другом проб пропорциональны вероятностям. Мы считаем, что обе пробы, если их рассматривать независимо друг от друга, имеют одинаковую вероятность $P_1 = P_2 = P$. Это означает, что процесс вывода гибридных молекул из E на S^3 происходит одинаковым образом для обоих проб. Но если мы присваиваем порядковые номера пробам, то мы знаем при взятии второй

пробы, что первая проба была уже сделана, и это изменяет точку зрения на происходящие события. На языке событий ситуация описывается таким образом. Первоначально были два независимых события A и B , которым соответствовали одинаковые вероятности $P(A) = P(B) = P$. Но в случае последовательных проб для второй пробы мы имеем дело уже со сложным событием AB , которое означает, что оба совместимых события состоялись, и вероятность такого события есть $P(AB) = P^2$.

Для описания процедуры последовательного отбора нескольких проб водяного пара из сосуда V_b можно использовать простейший вариант цепи Маркова C_n с конечным числом состояний $n = 2$ и дискретным временем. Первую строку стохастической матрицы $P^{(1)}$ или матрицы перехода можно написать в форме $(p_{11}, p_{12}) = (3/4, 1/4)$, где вероятность состояния $p_{11} = 3/4$ обозначает, что гибридные молекулы воды принадлежат четырехмерному пространству E , а вывод молекул происходит на трехмерную базу расслоения S^3 . Второй член строки $p_{12} = 1/4$ получается из условия, которому подчиняются все строки стохастической матрицы, что сумма ее членов равна единице. Вторая строка $(p_{21}, p_{22}) = (0, 1)$ матрицы $P^{(1)}$ играет вспомогательную роль и возникает потому, что стохастические матрицы всегда квадратные. Условие $p_{21} = 0$ означает, что вероятность перехода с нижней строки на каждый элемент верхней строки при отборе каждой пробы равна нулю, так что нижняя строка изолирована от верхней строки и не может влиять на вероятность p_{11} главного процесса. Единица на месте элемента p_{22} возникла из условия нормировки строк стохастической матрицы. Стохастическая матрица $P^{(s)}$ после выполнения s шагов или проб (испытаний) является s -ой степенью матрицы $P^{(1)}$. В таблице даны результаты трех последовательных шагов.

	Номер пробы n	Верхняя строка $P^{(n)}$ -матрицы	
$P^{(1)} = \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3/4 & 1/4 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$	1	3/4	1/4
	2	9/16	7/16
	3	27/64	37/64

Дальнейшие построения происходят на базе S^3 расслоения. Введем стандартную систему сферических координат на S^3 с угловыми координатами (θ, ψ, ϕ) , радиальной координаты нет, так как сфера имеет постоянный радиус, равный 1. Вектор \mathbf{e} , проведенный из центра сферы на ее поверхность, можно записать в следующей форме, если выделить единичный вектор \mathbf{u} на двухмерной сфере S^2 :

$$\mathbf{e} = \cos(\theta)\mathbf{e}_4 + \sin(\theta)\mathbf{u} \quad \mathbf{u} = \cos(\psi)\mathbf{e}_3 + \sin(\psi)\cos(\phi)\mathbf{e}_2 + \sin(\psi)\sin(\phi)\mathbf{e}_1. \quad (2)$$

Такая форма представления вектора \mathbf{e} имеет определенные достоинства, которые проявляются, если угловые переменные ψ, ϕ рассматривать статистическим методом. Тогда множество векторов \mathbf{u} соответствуют направлениям скорости для молекул в трехмерном пространстве.

Функциям $\cos(\theta)$ и $\sin(\theta)$ можно придать статистическое толкование, как возможность молекуле находиться в пространстве \mathbf{e}_4 с вероятностью $\cos(\theta)^2$ или в пространстве \mathbf{u} с вероятностью $\sin(\theta)^2$, здесь мы используем для обозначения пространств базисные вектора координатной системы на плоскости.

При выполнении операции отбора пробы параметр, определяющий количество собранного вещества, должен быть монотонно возрастающей функцией времени. Таким параметром может быть интеграл от функции, которая принимает только положительные значения или обращается в ноль в отдельных точках на оси времени. Этому критерию удовлетворяет функция $\sin(\theta)^2$ и интеграл $\text{Int}(\theta)$ с начальной точкой интегрирования $\theta = 0$.

Определяющее влияние крана на переход молекул из сосуда V_b в сосуд V_a заставляет нас отказаться при теоретическом рассмотрении от естественной шкалы времени и принять шкалу угловых переменных, определив интервал $[0, 2\pi]$ как время отбора пробы или как интервал, на котором площадь проходного отверстия крана постоянно увеличивается от нуля до максимального значения πr^2 . Чтобы представить формулу $\text{Int}(\theta)$ в терминах вероятности, ее следует нормировать на максимальное значение, которое достигается в конце интервала, как и положено для функции накопления

$$\text{Int}(\theta) = \frac{1}{4}(\theta - \sin(\theta)) \quad P(\theta) = \frac{1}{2\pi}(\theta - \sin(\theta)) \quad 0 \leq \theta \leq 2\pi. \quad (3)$$

Формулу $P(\theta)$ следует интерпретировать как вероятность обнаружить молекулу воды в обычном ее состоянии в сосуде V_a к тому моменту времени, когда кран пройдет весь интервал углов поворота $[0, \theta]$, при условии, что вероятность найти молекулу на S^3 равна 1.

Обсуждение. Возможность объяснить эффект самоподобия в терминах теории вероятности можно установить по двум признакам, которые проявляются в эксперименте. Коэффициент самоподобия нельзя было определить только по одной пробе, требовалось две или несколько проб, что свидетельствовало о существовании некоторой информации, которая содержится в предыдущих пробах и которая должна быть использована при обработке рассматриваемой пробы. Таким свойством обладают цепи Маркова, где используется условная вероятность. Вторым признаком содержится в существе отбора пробы, как накопление вещества, которое описывается монотонно возрастающей функцией

времени, имеющей начало и конец. Такая функция после нормировки превращается в вероятность обнаружить предмет накопления в определенный момент времени.

Вид формулы (2) для вектора \mathbf{e} был взят из теории групп Ли, где он является однопараметрической подгруппой H группы G единичных кватернионов. Формула для H получается из (2), если базисные вектора $(\mathbf{e}_4, \mathbf{e}_3, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_1)$ заменить на кватернионные единицы $(\mathbf{1}, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$. Подгруппу можно считать группой симметрии поступательного движения молекул воды, так как все другие степени свободы молекулы, как то электронные, колебательные, вращательные, спиновые имеют свои группы симметрии. В настоящей работе мультипликативное свойство группы H не используется, но принимается во внимание, что множество элементов групп Ли могут быть элементами векторного пространства [2].

Вполне понятное предположение, что вероятность молекулы оказаться в сосуде V_a пропорциональна площади отверстия в кране, через которое должна пройти молекула, находит свое подтверждение в форме совпадения функций $s(\alpha)$ и $P(\theta)$ с точностью до масштабов по вертикальной оси координат. Это означает, что модель с использованием сферы S^3 в качестве базы расслоения была выбрана правильно.

Заключение. Настоящая публикация решает две вполне определенные задачи. Во-первых, продемонстрировать, что эксперименты по наблюдению эффекта самоподобия в водяном паре низкой плотности, составившие содержание предыдущей работы [1], можно воспроизвести с прежней высокой точностью. Это следует сделать, так как перечисление условий, при которых эффект имеет место, наводит на мысль, что сам эффект – явление экзотическое и поэтому реализуется только при случайном стечении многих обстоятельств. Во-вторых, в настоящей публикации описывается усовершенствованный в сторону большей общности и наглядности метод регистрации опытных данных, на основе которых вычисляется эффект самоподобия, и следовательно, обладающий большей убедительностью.

Теоретическая часть настоящей публикации основана на двух надежно установленных математических фактах, а именно, что сферу S^n размерности n можно разместить в вещественном евклидовом векторном пространстве с размерностью $n + 1$. В случае одинаковой размерности сферы и векторного пространства стереографическая проекция устанавливает взаимно-однозначное соответствие между точками на сфере и векторами в пространстве, что позволяет переходить от сферы к пространству, и обратно.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] V. K. Konyukhov, E. V. Stepanov, and S. K. Borisov, *Laser Physics* **28.5**, 055602 (2018).
- [2] В. К. Конюхов, Е. В. Степанов, С. К. Борисов, *Краткие сообщения по физике ФИАН* **46**(1), 8 (2019).

Поступила в редакцию 2 июля 2019 г.

После переработки 13 января 2020 г.

Принята к публикации 13 января 2020 г.