

МАГИСТРАТУРА И СПЕЦИАЛИТЕТ

СИНЕРГЕТИКА ВОДЫ

П. М. Саграев



www.e.lanbook.com



**ЭБС
ЛАНЬ**

П. М. САРГАЕВ

СИНЕРГЕТИКА ВОДЫ

Учебное пособие



• САНКТ-ПЕТЕРБУРГ •
• МОСКВА • КРАСНОДАР •
• 2017 •

ББК 24.12я73

С 20

Саргаев П. М.

С 20 Синергетика воды: Учебное пособие. — СПб.: Издательство «Лань», 2017. — 416 с.: ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература).

ISBN 978-5-8114-2602-7

Изложены некоторые результаты исследований автора по структуре и свойствам преимущественно жидких сред. Основное внимание автора направлено на исследование наиболее проблемных свойств жидкостей (компоненты (конфигурационная, например) и экстремумы теплоемкостей, межмолекулярные расстояния, координационные числа и угловые характеристики структуры, Widom-line, изотопная инвариантность и контрасты, сверхтекучесть). В методах исследования и понятиях использовано векторное описание структуры, масс-спектры, дифракция и интерференция волн де Бройля, равновесие, бозе-эйнштейновский конденсат — квантовый газ, бозон-фермионные равновесия и контрасты, трансформация бозонных пиков в бозонные лучи.

Предназначено для студентов старших курсов факультетов ветеринарной медицины и биоэкологии, магистров, аспирантов, а также специалистов, желающих углубить и обновить свои знания в области физической химии, физико-химического анализа, гистологии, свойств внутренней среды. Книга может найти спрос также у студентов, магистров и аспирантов биотехнологических, химико-фармацевтических и других вузов.

ББК 24.12я73

Рецензенты:

А. А. СЛОБODOV — доктор химических наук, профессор кафедры физической химии Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета);

В. С. ИВАНОВ — кандидат ветеринарных наук, доцент, зав. кафедрой биологии, экологии и гистологии Санкт-Петербургской государственной академии ветеринарной медицины.

Обложка

Е. А. ВЛАСОВА

*Охраняется законом РФ об авторском праве.
Воспроизведение всей книги или любой ее части
запрещается без письменного разрешения издателя.*

*Любые попытки нарушения закона
будут преследоваться в судебном порядке.*

© Издательство «Лань», 2017

© П. М. Саргаев, 2017

© Издательство «Лань»,
художественное оформление, 2017

ПРЕДИСЛОВИЕ

Целью книги является наиболее просто изложить методики моделирования, позволяющие обнаружить и количественно оценить ранее неизвестные свойства, бозон-фермионные равновесия и элементы структуры некоторых веществ в твёрдом, жидком, метастабильном, критическом и сверхкритическом состояниях.

Реализация плана книги требует затронуть различные аспекты современного описания конденсированного состояния вещества. Теория конфигурационной теплоёмкости, перколяции, бозе-конденсация, квантовый газ, n -меры Ефимова, бозоны и фермионы, волны де Бройля – это некоторые ключевые слова, которые потребуются для осуществления намеченного.

Какие свойства конденсированного вещества могут быть выбраны для реализации плана книги? Наиболее сложные, трудно объяснимые. К числу таких свойств можно отнести, например, конфигурационную теплоёмкость, экстремумы теплоёмкости жидких сред. В температурной зависимости изохорной теплоёмкости жидкого этана и тяжелой воды (D_2O) имеется максимум, а в случае метана и протиевой воды (H_2O) при аналогичных условиях максимум отсутствует. Жизнь прекрасна и удивительна на планете Земля, когда имеется в достаточном количестве протиевая вода. Концентрированные растворы D_2O не утоляют жажду, животные отказываются их пить, а если пьют, то погибают. Чтобы количественно описать различие только последней пары веществ, одно из которых преобладает на Земле, а другое – производится в крупнотоннажном количестве, требуется использовать весь приведённый выше набор ключевых слов и разработать оригинальный формализм количественной оценки структуры, межмолекулярных и межатомных расстояний в жидкости, параметров Widom line.

Отличительной особенностью книги является количественное подтверждение каждого постулата, утверждения. Например, в литературе при описании тетраэдрической структуры воды приводили порог перколяции $p = 1/(4-1) = 1/3$. Может быть, в случае первого приближения этого достаточно, но для строгого количественного описания

структуры воды требуются более точные значения порогов перколяции по связям ($p = 0.39$) и по узлам решетки ($p = 0.43$), которые существенно отличаются от значения ($1/3 = 0.3333$). Естественно, чтобы количественно описать свойства и структуру жидкостей на уровне, достаточном для оценки различий таких веществ, как протиевая и дейтериевая вода, потребовалось представить имеющиеся соотношения в новом виде и разработать новые формулы. Так, простое преобразование известного соотношения для температуры появления бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) к виду, содержащему переменную массу частиц вместо массы молекулы, позволяет более детально описывать свойства вещества. В случае воды, например, в процессе фазового перехода «пар-жидкость» при температурах гомеостаза обнаруживается многократное увеличение массы частиц, участвующих в БЭК. Представление массы частиц БЭК и массы частиц квантового газа в виде масс-спектров приводит к новым соотношениям интерференции масс-спектров, которые позволяют количественно описывать свойства веществ в области Widom line и целый ряд свойств жидкого и твёрдого состояний вещества.

П.М. Саргаев,
доктор химических наук,
профессор

ВВЕДЕНИЕ

Концепция самодвижения в Природе, получившая название «механика без силы», предложена гением Джордано Бруно [1, стр. 143] в противовес постулату движения в Природе под действием силы по идеологии Аристотеля. По Джордано Бруно, источник самодвижения заложен в самом теле, в его иерархической структуре, является «душой» тела, тогда как движение под действием внешней силы является насильственным, случайным. Естественное – *«начало внутреннее, которое само по себе движет вещь куда следует»* [1, стр. 143].

Однако частицы, образующие тело, и их движения не всегда являются видимыми. Понятия скрытых масс и скрытых движений можно найти в работах Гельмгольца, Г. Кирхгофа и Г. Герца, которые разрабатывали основные положения и соотношения «механики без силы».

По Г. Герцу, «в природе имеются лишь системы со связями, свободные от действия любой внешней силы. Если некоторые тела кажутся нам подчинёнными каким-либо силам, то это значит, что они связаны с другими телами, для нас невидимыми, причём свободная система (S) представляется в виде совокупности двух систем (S_1 и S_2), из которых одна состоит из обычных (наблюдаемых) масс, а вторая – из скрытых (ненаблюдаемых), совершающих «адиабатические циклические движения»: «Движение однородной жидкости в сосуде является для наблюдателя скрытым; оно делается видимым только тогда, когда от него отнимается свойство строго циклического движения *введением в жидкость пыли или другим аналогичным способом*. Скрытые движения почти всегда являются циклическими движениями. Движения, продолжительное время скрытые для нашего наблюдения, могут иметь место в адиабатических циклических системах. Такими случаями прежде всего мы и ограничиваем рассмотрение скрытого движения» [2].

Реальные тела являются *открытыми системами*, поэтому скрытые движения могут быть обнаружены не только *«введением в жидкость пыли или другим аналогичным способом»*, но и изменением характеристик как окружающей среды, так и состава системы.

Хорошо известны явления, в которых проявляются движения частиц жидкости. К их числу, например, относятся:

- окислительно-восстановительная реакция Белоусова-Жаботинского ($\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, KBrO_3 , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, H_2SO_4 , *ферроин* – индикатор окисления-восстановления), сопровождающаяся автоволнами изменения цвета промежуточных продуктов (от красного до синего) [3];
- переход ламинарного течения к турбулентному режиму;
- возникновение «ячеек Бенара» [4].

Особенности таких явлений объясняются *самоорганизацией* системы [5-8]. Например, И. Пригожин совместно с Изабелл Стенгерс нашли, что при *турбулентном течении* часть энергии системы, которая в ламинарном режиме была тепловым движением молекул, преобразуется в организованное макроскопическое движение [9]. Обнаруженный эффект соответствует результатам расчета, проведенного в работе [10].

В рассмотренных примерах имеет место *кооперативное* поведение частиц системы. «Самоорганизация – процесс упорядочения (пространственного, временного или пространственно-временного) в открытой системе за счет согласованного взаимодействия множества элементов, её составляющих» [6]. Исследование явлений самоорганизации систем привело к рождению нового направления в «междисциплинарной» области науки, которое *Герман Хакен* в 1969 г. назвал *синергетикой* [5].

В названии области науки подчеркнута роль коллективных, кооперативных эффектов в процессах самоорганизации, поскольку синергетика переводится на русский язык как сотрудничество, совместное действие. Междисциплинарность следует уже из состава учёных, развивавших теории самоорганизации материи (1970-е гг.): основатель синергетики Г. Хакен (квантовая электроника и радиофизика); И. Пригожин, основатель неравновесной термодинамики (химия), М. Эйген (биология), Е. Лоренц (метеорология), Р. Том (теория катастроф) [6-8]. Формированию общей теории самоорганизации материи способствовал системный подход, утвердившийся к этому времени в науке.

В настоящем общая теория самоорганизации материи развивается в основном в рамках двух наук – синергетики и неравновесной термодинамики, во многом дополняющих друг друга. «Самые разнообраз-

ные явления самоорганизации подчиняются одним и тем же принципам, и многочисленные разрозненные примеры, давно известные из литературы, подпадают под объединяющие понятия *синергетики*. Диапазон таких примеров необычайно широк: от морфогенеза в биологии и некоторых аспектов функционирования мозга до флаттера крыла самолета, от *молекулярной физики* до космических масштабов эволюции звезд, от электронных приборов до формирования общественного мнения, от мышечного сокращения до выпучивания конструкций» [6].

«Особенность синергетических систем – все они состоят из очень большого числа *подсистем*. В отличие от других подходов (например, в отличие от молекулярной биологии, занимающейся изучением отдельных молекул и их взаимодействия), основной интерес (синергетики) представляет взаимодействие многих молекул или многих подсистем» [6, с. 87].

«Синергетика занимается изучением систем, состоящих из многих *подсистем* самой различной природы, таких как электроны, атомы, молекулы, клетки, нейроны, механические элементы, фотоны, органы, животные и даже люди» [6]. В синергетике исследуется, «каким образом взаимодействие таких подсистем приводит к возникновению пространственных, временных или пространственно-временных структур в *макроскопических* масштабах» [6].

«Еще одна существенная особенность синергетических систем состоит в том, что ими можно управлять, изменяя действующие на них внешние факторы. В *синергетике мы рассматриваем главным образом открытые системы*. Поток энергии или вещества (или поток энергии и вещества) уводит физическую, химическую или биологическую систему далеко от состояния термодинамического равновесия» [6, с.42].

Таким образом, синергетику интересуют преимущественно структуры *макроскопических* масштабов. Однако коллективные, кооперативные эффекты в жидкостях обнаруживаются и на *микроскопическом* уровне [11-13].

Следовательно, процессы самоорганизации, синергетики являются атрибутом структуры жидкого состояния и могут быть обнаружены при исследовании свойств, особенностей самодвижения и взаимодействия подсистем жидкости как *открытых систем* с окружающей средой. Концепции самодвижения и самоорганизации неразрывно

связаны, поэтому, по крайней мере при исследовании жидкого состояния, имеет смысл их объединить.

Концепция самодвижения и самоорганизации может быть основой целого ряда методов физико-химического анализа (ФХМА), в которых имеется возможность без внешнего воздействия и вмешательства во внутреннюю сферу тел исследовать свойства и структуру вещества. Это важно особенно для исследований, связанных с живым организмом и, в частности, внутренней среды живого организма [14].

В связи с этим особое внимание требуют вещества в жидком состоянии, которые и будем преимущественно рассматривать в данном исследовании. Однако, несмотря на имеющееся обилие и разнообразие формул, описывающих движения скрытых масс системы [2], для разработки методов ФХМА в рамках концепции самодвижения и самоорганизации частиц системы требуется совершенствование формализма. Обнаруживается необходимость классифицировать виды движения частиц на современном уровне развития науки и техники, а также разработать новые или преобразовать имеющиеся соотношения, на основании которых, используя имеющиеся экспериментальные данные, можно получить новую информацию о свойствах и строении тел.

Методической основой исследования могут быть рекомендации Джордано Бруно: «Кто хочет познать наибольшие тайны природы, пусть рассматривает и наблюдает *минимумы и максимумы* противоречий и противоположностей. Глубокая мудрость заключается в умении вывести противоположности, предварительно найдя точку соединения» [1, с. 291]. Примером успешного применения анализа экстремумов различных функций в химических исследованиях являются работы Д.И. Менделеева [15]. Имеется изобилие примеров взаимосвязи явлений от взаимной синхронизации двух осцилляторов [16] до упреждающего солнечные флуктуации «эффекта Чижевского – Вельхова» космических масштабов [17-19; 20, с. 296] и генетической синергетики ДНК и излучения [21-23].

Выбор базовых соотношений и величин должен быть обоснован, а для апробации методик и соотношений, полученных в рамках концепции самодвижения и самоорганизации, пригодна H_2O -вода как наиболее исследованная [24-34] и полная загадок [30-35] жидкость. Однако и при исследовании этой жидкости обнаруживаются нерешённые проблемы.

ЧАСТЬ I.
СИНЕРГЕТИКА И СВОЙСТВА ВОДЫ

ГЛАВА ПЕРВАЯ.

ПРОБЛЕМЫ РАЗВИТИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ

1.1.

ОСОБЕННОСТИ СОВРЕМЕННЫХ МОДЕЛЕЙ СТРОЕНИЯ ЖИДКОЙ ВОДЫ

Наиболее строгой и хорошо «проработанной» является модель О.Я. Самойлова, в которой свойства и структура жидкости строго регламентированы [36-39]. Согласно модели О.Я. Самойлова, вода представляет собой слегка разрушенный тепловым движением «льдоподобный каркас», с некоторым содержанием гидрофобных молекул, расположенных в междоузлиях. Гидрофобные молекулы не имеют связи с окружающими частицами жидкости. Разность энтальпий гидрофобных молекул и молекул воды в льдоподобном каркасе равна энтальпии сублимации воды (50 кДж/моль при 25 °С).

Прежде чем перейти к особенностям других подходов описания свойств воды, конкретизируем понятие структуры жидкости, которого будем придерживаться. По определению Шахпаронова, «*структура жидкости* – это способ распределения её частиц в пространстве» [40].

В определении по Наберухину [41], «структура есть нерасторжимое двуединство: список + закон» – последнее словосочетание означает в случае, например, колебательно-усредненной структуры (V-структуры) [26; 42] или усредненной по времени: (D-структуры) [26] список координат локальных положений равновесия или центров межмолекулярных колебаний и закон их взаимного расположения. Такое определение структуры применяют в кристаллографии [43-45].

В то же время не подлежит сомнению, что строение жидкостей много сложнее, чем строение кристаллических тел [40]. Характеристики структуры должны учитываться при описании свойств жидкости. Например, они должны входить в фундаментальное соотношение, связывающее свободную энергию Гельмгольца (A) с полной суммой по состояниям Q жидкости:

$$A = -k \cdot T \ln Q, \quad (1.1)$$

где k и T – постоянная Больцмана и температура соответственно.

Точных способов вычисления суммы по состояниям для жидкой воды нет. Имеются только приближенные методы [26; 40; 46].

Для приближенного количественного описания свойств воды в жидком состоянии используются различные *модели её структуры* [26; 44-76], которые подразделяют на *кластерные* [44; 47-53], *клатратные* [54-62], *континуальные* (непрерывные) [63-68] и разновидности этих и другие модели [69-76].

Авторы кластерных моделей [26] представляют жидкое состояние воды в виде суспензии обломков льда в более плотной жидкости. В клатратных моделях строение жидкости рассматривается как раствор отдельных молекул воды в структуре льда или иного каркаса из молекул воды, причём «клатратный гидрат воды» или «раствор внедрения» образуется попаданием *гидрофобных* молекул (т. е. не связанных водородными связями с другими молекулами) в пустоты в структуре льда или иного тетраэдрического каркаса. В случае континуальных моделей жидкая вода рассматривается в виде сильно искажённой структуры льда или иного тетраэдрического каркаса и может быть представлена в виде гигантской молекулы [55], но, по мнению Наберухина, и в рамках последней можно допустить образование «глобул» [66-68].

Таким образом, *существующие кластерные и клатратные модели допускают образование мономеров* в жидком состоянии воды, и по последнему признаку оба типа моделей относятся к *двухструктурным* [77] или *многокомпонентным* [78].

Однако при количественном описании свойств жидкости первые используют преимущественно понятие «доля разорванных связей» и «свободных ОН-групп», тогда как вторые используют преимущественно словосочетания «доля мест каркаса, занятых молекулами воды», степень заполнения пустот и «число молекул каркаса» [26; 58; 59]. В рамках первой и второй моделей достигнуты существенные успехи в описании лишь *отдельных свойств жидкости*, в частности объёма и термодинамических свойств воды, но не преодолены трудности при описании транспортных свойств, спектров излучения и др.

В рамках континуальной модели при количественном описании воды пользуются понятием «искажение водородных связей» [64], для анализа которых используют методы статистической физики. Успех достигнут пока только при описании диэлектрической постоянной

воды *при нулевой частоте* колебаний электромагнитного поля [64]. В работах [68; 76] метод статистической физики используют для анализа температурных изменений в колебательных спектрах инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния в интервале температур от 25 до 400 °С. С точки зрения сторонников континуальной модели, все модели, предложенные для описания различных свойств воды и её растворов, можно разделить на *смешанные*, в которые попадают кластерные и клатратные модели, и *непрерывные*. При такой классификации модели первого типа постулируют, что вода является *смесью дискретных сортов молекулярных образований* двух или нескольких типов. В *непрерывных* моделях, напротив, основой структуры жидкой воды считается *единая тетраэдрическая сетка* водородных связей, а различия в состояниях молекул возникают из-за флуктуаций локального окружения, порождаемых *случайными искажениями геометрии Н-связей* [68]. Спектральные проявления сравниваемых моделей существенно различаются. Считается, что наиболее чувствительна к особенностям моделей полоса валентных колебаний ОН- (или OD-) группы, которая наиболее чувствительна к специфике Н-связей.

В *смешанных* моделях контур полосы описывается формулой [68]:

$$I(\nu) = \sum_{i=1}^N P_i F_i \varphi_i(\nu - \nu_i), \quad (1.2)$$

где $\varphi(\nu - \nu_i)$, N – нормальные контуры различных сортов, центрированные на соответствующих частотах ν_i , и их число соответственно; F_i , P_i – спектральные интенсивности и относительные концентрации молекул i -го сорта соответственно.

Из соотношения (1.2) в смешанных моделях находят долю, например, неразорванных или неослабленных водородных связей (P), которую используют для количественных оценок некоторых свойств жидкой воды и её растворов. В частности, Лук (Luck W.A.P.) [51] использовал параметр P для расчёта удельной теплоёмкости (C_v), теплоты испарения и поверхностной энергии, принимая *число молекул в кластерах* 324 при 32 °С, 96 – при 83 °С и меньше 6 при температурах выше 250 °С. При определении концентраций сортов P_i производится машинное разложение экспериментального контура $I(\nu)$ на заданное число (N) составляющих контуров $\varphi_i(\nu)$ постулируемой формы. К недостаткам такой процедуры относят [68] очевидный произвол в выделении индивидуальных контуров из широких плохо разрешенных полос и в малой обоснованности их отнесения. Отмечается также, что

возможность осуществления разложения (1.2) *не является доказательством* необходимости описания воды в терминах смешанных моделей [67-68].

В *непрерывной модели* все водородные связи описываются одним распределением по энергии ($P(E)$), где величина E является функцией частоты ν . Предполагается однозначная функция энергии Н-связи от частоты возмущённого электромагнитным полем валентного осциллятора ОН, а распределение $p(\nu) = P(f(\nu))dE/d\nu$, «статистический контур», рассматривается в качестве основной спектроскопической характеристики модели.

В случае валентных колебаний считается, что однородное уширение линий осцилляторов с фиксированной Н-связью не связано с флуктуацией локального окружения, учитывается также, что ширина статистического контура значительно превышает ширину линий. На основании чего записываются формулы, лежащие в основе флуктуационной концепции водородной связи, применимые, по мнению авторов [68], к описанию не только спектров воды, но и любых широких полос, возмущённых водородной связью:

$$I(\nu) = \int P(E(\nu^i)) F(\nu^i) \varphi_i(\nu - \nu^i) \frac{dE}{d\nu^i} d\nu^i, \quad (1.3)$$

$$I(\nu) = P(E(\nu)) F(\nu) \frac{dE}{d\nu}. \quad (1.4)$$

Формулы (1.3) и (1.4) в концепции непрерывной модели используются для объяснения большинства фактов в спектрах систем с водородными связями [79-83] и количественных расчётов формы контуров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния для ряда водных комплексов и жидкой воды.

Тем не менее успехи в применении этой концепции не дают прямого доказательства существования в воде непрерывного распределения Н-связей по энергии [68]. Простой способ выбора между непрерывной и смешанной моделью предложил Жуковский [76]. Он отметил, что всю совокупность водородных связей в жидкости можно рассматривать как ансамбль Гиббса, и в силу этого полагал простейшую связь между энергией (E) конкретной Н-связи и частотой ν возмущённого ею ОН-осциллятора:

$$E = -b (\nu_u - \nu); \quad (1.5)$$

или

$$E = -(a (\nu_u - \nu) - c)^{1/2}, \quad (1.6)$$

где a , b , c , ν_u – константы и частота «свободных» ОН-колебаний, которая является естественным обобщением обоснованной эмпирической корреляции между средней энергией Н-связи системы и сдвигом частоты максимума спектрального контура относительно частоты ν_u . Используя формулы (1.4) и (1.5) (или (1.4) и (1.6)), можно получить соотношение

$$\frac{I(\nu, T_2)}{I(\nu, T_1)} = \frac{Q(T_1)}{Q(T_2)} \exp \left[\frac{b}{k} (\nu - \nu_u) \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right], \quad (1.7)$$

которое без всякой детализации модели по суммарному виду спектра при одной температуре позволяет получить его форму при другой. Такая возможность отсутствует в случае смешанной модели. Поэтому, по мнению авторов [68], экспериментальное подтверждение соотношения (1.7) является веским аргументом в пользу непрерывной модели.

Анализ температурной зависимости спектров поглощения инфракрасного излучения и комбинационного рассеяния с использованием соотношения (1.7) показывает, что статистический контур рассматриваемых спектров воды скорее является бимодальным, чем гауссовым распределением, физически это означает, что слабые Н-связи нельзя рассматривать просто как «хвост» совершенно случайного распределения флуктуационных искажений оптимальных тетраэдрических Н-связей. Слабые Н-связи являются закономерным элементом единой сетки Н-связей, отражающим её специфическую пространственную организацию. По мнению [68], разумно предположить, что слабые Н-связи локализованы на границах компактных областей (глобул или кластеров), содержащих тетраэдрические связи. Таким образом, бимодальность статистического контура никоим образом не означает, что в воде можно выделить два дискретных сорта молекул или ассоциатов. «Сильные» и «слабые» Н-связи являются достаточно условными терминами для обозначения особенностей сложной формы статистического контура, отражающего единое распределение Н-связей по энергии [68].

1.2. ПРОБЛЕМА СРЕДНЕГО ЧИСЛА МОЛЕКУЛ В УПОРЯДОЧЕННЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Сравним модели между собой. Общим между кластерными и клатратными моделями является то, что они допускают *наличие разорванных* Н-связей в жидком состоянии. В этом их суть [77]. У сравниваемых моделей близка и терминология. Так, доля молекул, попавших в пустоты «размытого тепловым движением льдоподобного каркаса», в модели Самойлова отождествляется с долей разорванных связей. Отсутствием существенного различия между сравниваемыми моделями можно объяснить, например, то, что у Фрэнка есть работы, которые можно отнести к первой модели [39] и ко второй [61]. Обе модели используют понятие «прочность связи». Теория перколяции (протекания) [77; 84; 85] показывает, что от условного порога Н-связи существенным образом зависят доля разорванных связей или «мертвых концов» и число молекул в кластерах.

Отсюда следует, что должны быть значительные расхождения в оценках характеристик рассматриваемых моделей. Действительно, в кластерах *Немети* и *Шераги* содержатся 90 и 21 молекул при температурах 0 и 100 °С [50]. В работе *Лука* [51] используются значения (324 и 96 при 32 и 83 °С), которые не совпадают с таковыми Эйкена и Лентца-Хаглера-Шераги – (от 1 до 9 молекул) [43; 44], а также Марчи и Эйринга (46 молекул при температурах от 0 до 100 °С) [48]. Подобные проблемы имеются и у клатратных моделей [63; 64]. Не лучшим образом обстоит дело и в случае модели «глобул», поскольку число молекул, содержащееся в последних агломератах, вообще не приводится [66; 67].

Проблема числа молекул в «устойчивых блоках или подструктурах» [75] имеется и в модели Попла [64], поскольку для приведения результатов расчёта диэлектрической проницаемости в согласие с экспериментальными данными ему приходится учитывать влияние поля окружающих частиц на дипольный момент молекулы.

Проблему числа молекул в «подструктурах» можно отнести к числу *центральных* в развитии количественной модели строения воды в жидком состоянии. Именно с ней могут быть прежде всего связаны эпитеты «эскизность и статичность», характеризующие существующие в настоящее время модели структуры воды [75; 78].

Эскизность моделей заключается в том, что они отражают только некоторые мотивы реальной структуры воды. Чаще всего это делается в *описательной форме*, а не на языке молекулярных параметров. Поэтому такие модели не позволяют ни ставить вопросы перед экспериментаторами, ни пользоваться результатами эксперимента для проверки. Неадекватность языка эскизной модели языку структурной химии привела к дифференциации последней на континуальные и многокомпонентные модели [78]. На самом деле в силу эскизности эти модели не дают оснований для таких градаций. Все многокомпонентные модели допускают определенную дисперсию параметров каждого компонента, а в континуальной модели должны существовать случайные области большей упорядоченности или прочности связей. Распределение молекул по таким областям и просто по энергии определяется разными законами и потому может быть различным. Континуальность и многокомпонентность, по мнению Юхневича [74; 78], одинаково присущи реальной организации воды.

1.3. ПРОБЛЕМА «СВЯЗНОСТИ МОЛЕКУЛ»

Бесплодность попыток уточнить структуру воды путём измерений доли свободных ОН-групп является вторым примером несовместимости эскизных моделей с языком структурной химии. Пока ни одна модель не устанавливает чёткой корреляции между положением молекулы в структуре и степенью её связанности. Из спектральных исследований, выполненных ещё до 1965 г. [86-94], следовало [74], что частоты валентной полосы ОН-колебаний воды принципиально не могут быть использованы для распознавания ОН-, ОН₂-, ОН₃⁺- группировок. Различать последние можно только по частотам их деформационных колебаний.

В результате работ [67; 73; 83; 95] этот вывод дополнился фактами, что в жидкой воде два атома водорода одной молекулы образуют обычно две неэквивалентные водородные связи и что в макрообъёме жидкости имеет место практически непрерывное распределение водородных связей по энергии, по крайней мере при её значениях, выше средних. Поэтому ни о какой точности измерения доли свободных ОН-групп говорить не приходится. Экспериментальные оценки 0,3-30% при прочих равных условиях [26] полностью подтверждают этот вывод.

Однако нет оснований и для утверждения тезиса о полном отсутствии «структурного мотива» [74] из-за температурной чувствительности перегибов в спектрах комбинационного рассеяния и инфракрасного излучения, обнаруженной впервые Валрафеном [96-101]. К выводу о многокомпонентном составе контуров частот колебаний OD и деформационных колебаний OH в HDO воде приходят *Горбатый с сотрудниками* на основании своих исследований в широкой области температур и давлений [102-103]. *Температурный сдвиг частот* они связывают с уменьшением среднего момента инерции вращающихся частиц, который естественно объяснить уменьшением числа ассоциированных молекул и среднего размера ассоциатов [103].

С температурным изменением среднего размера ассоциатов в жидком состоянии воды могут быть связаны и результаты рентгенодифракционных исследований жидкой и надкритической воды в широком интервале температур *Горбатого и Демьянца* [27; 104-107]: в работе [27] детально исследовали *двухкомпонентность первой координационной сферы* и установили, что только около половины молекул ближайшего окружения может участвовать в более или менее правильных тетраэдрических конфигурациях, и с этой точки зрения представление о льдоподобности структуры воды кажется слишком упрощенным. Авторы [27] считают, что возможность существования несвязанных (или слабосвязанных) ближайших соседей не противоречит усиленно развиваемой модели непрерывной сетки водородных связей, которая допускает существование сильно искаженных и даже разорванных водородных связей. Именно с последним допущением они связывают возможность обсуждения *перколяционного порога* в жидкой воде [108-109].

1.4.

ПРОБЛЕМА ДВИЖЕНИЯ УПОРЯДОЧЕННЫХ ОБЛАСТЕЙ

Проблема теплового движения частиц жидкости имеется во всех современных моделях жидкой воды, поскольку без учёта последнего невозможно построить корректную с позиций статистической термодинамики репрезентативную модель строения жидкости. В настоящее время практически отсутствуют количественные модели строения жидкой воды, в которых при написании соотношений учитываются все виды движений всех частиц, формирующих структуру и свойства жидкости.

Не случайно поэтому выделяются отдельно «конфигурационные вклады» в энтропию и теплоёмкость жидкости [72], предполагается «мерцание» кластеров [49] или рассматриваемый вопрос обходится стороной путем использования в статистической сумме по состояниям или непосредственно в соотношениях для энтропии и теплоёмкости доли, например, неразорванных связей [51].

В связи с рассматриваемой проблемой можно отметить статичность современных моделей строения жидкой воды. Статичность существующих моделей является одной из основных причин, замедляющих прогресс в познании структуры воды [78]. Структура, будучи средним равновесным распределением атомов и молекул в пространстве, не зависит от времени. Однако поиск такого среднестатистического распределения можно вести путём усреднения конфигураций как по объёму, так и по времени. Поэтому динамика движения атомов, молекул и упорядоченных областей как целого может быть также использована для получения информации о структуре системы и при построении количественной модели её строения.

В связи с этим в случае моделей, предполагающих наличие упорядоченных областей в жидком состоянии (кластеры, глобулы, структурные единицы жидкости и т.п.), должно учитываться влияние таких образований на динамику движения атомов и молекул системы. Наличие упорядоченных областей в жидком состоянии должно учитываться, например, при анализе инфракрасных спектров поглощения и комбинационного рассеяния, поскольку частота колебаний системы зависит как от силовой постоянной, так и от приведённой массы [73, с. 86-94; 110-112].

Особо следует остановиться на проблеме движений «упорядоченных областей» как целого, поскольку даже в рамках моделей Самойлова предполагается коллективное движение молекул воды [55, 113]. Движения (вращательные, например) таких областей должны проявляться в низкочастотных спектрах электромагнитного излучения. Это преимущественно область диэлектрических спектров [73; 114-115], и анализ последних мог бы дать некоторую информацию по рассматриваемой проблеме. Однако при описании структуры воды исследователи преимущественно ограничиваются использованием статической диэлектрической проницаемости [26; 64; 71] и времени релаксации [116].

В современных теориях жидкого состояния считается, что пово-

роты молекул или групп молекул в жидкостях затруднены. Классическим приближением для диполей в конденсированной фазе являются полярные молекулы, вращающиеся в среде с трением. При этом при исследовании взаимодействия поля с веществом вращательный резонансный спектр заменяется релаксационным и весь анализ спектров, например диэлектрических потерь, практически сводится к интерпретации *времени релаксации*, которое связывается с объёмом молекулы, вязкостью жидкости и температурой [116-122]. Тем более вызывает сомнение использование чисто технической интерпретации диэлектрических спектров жидкости [120] вместо физико-химической.

Отсутствие частот вращений газоподобных молекул в жидкости в приближении ротатора подтверждается экспериментом. Однако тезис о невозможности вращений молекул, и особенно групп молекул в жидкости, вызывает сомнение, так как вращательное движение не требует наличия значительного объёма, в отличие от поступательного движения групп молекул. Поэтому вызывает сомнение также тезис, что частотная функция взаимодействия электромагнитного поля с частицами жидкости (диэлектрический спектр) определяется трением. *Релаксационная теория не подтверждается экспериментом*. В связи с этим Дебай отмечал, что его теория не учитывает явлений ассоциации и что только экспериментальные исследования «может быть, прольют свет на весьма неясный вопрос о молекулярном трении; такие измерения могут быть важны и для решения проблемы ассоциации. Не исключено, что этим путем будет выяснено образование *агломератов*» [116].

Проблема коллективного движения частиц существенно тормозит развитие количественного описания свойств переноса жидкой воды и её растворов, таких как вязкость, диффузия, подвижности во внешнем поле, называемых также кинетическими свойствами жидкости [113; 123-125].

До настоящего времени наиболее распространённой моделью молекулярного движения в жидкости является дырочная теория или, как её еще называют, теория «скачков и ожиданий» [12; 123-129]. Эта теория получила распространение по следующим причинам. Она дает простую модель движения молекулы в жидкости, экспоненциальную зависимость кинетических коэффициентов от температуры, выражает кинетические коэффициенты через некий параметр, имеющий размерность энергии и именуемый *энергией активации*. Такая модель даёт некоторый временной параметр, так называемое *время оседлости*, которое характеризует темп структурных перестроек [12; 41; 55; 126].

Эта теория имеет внутренние противоречия и не соответствует современным данным о характере теплового движения в жидкости [123]. Так, классическая теория Френкеля-Эйринга [12; 126-127] предполагает молекулярное *движение* в жидкости как *одночастичное*, причём молекула при этом движется в потенциальном поле, периодическом в пространстве и постоянном во времени. Движение складывается из колебаний около положения равновесия вблизи дна потенциальной ямы и периодических скачков через барьер в новое положение равновесия. Весь объём современных экспериментальных, теоретических данных и данных компьютерного моделирования показывает, что значительная часть движения частицы в жидкости составляет *дрейф вместе с окружением*. Кроме того, одночастичные движения также, по мнению Сырникова [123-125], являются *коллективными и кооперативными*.

Необходимость учёта *кооперативных явлений* при количественной оценке свойств переноса, например в случае воды, уже следует из того факта, что установленные Эйрингом с сотрудниками некоторые закономерности для большинства жидкостей [127]:

$$\eta = (h \cdot N/V) \cdot \exp(\Delta G^\ddagger / (RT)) \quad (1.8)$$

оказываются пригодными только при учёте отмеченных явлений [130-132].

По мнению Эйринга с соавторами [127], для перехода молекулы жидкости из одного положения равновесия в другое в процессе течения должна существовать подходящая дырка. Эта дырка не обязательно должна иметь объём, равный объёму молекулы, но, во всяком случае, ее объём должен равняться некоторой доле дополнительного объёма, необходимого для образования активированного состояния. Работа, требующаяся для образования дырки молекулярного размера, равна энергии испарения ΔE , и можно ожидать, что свободная энергия активации должна быть равна некоторой доле энергии испарения.

Для испарения молекулы без образования дырки требуется энергия $0,5E$. Если, однако, дырка должна остаться, то для испарения одной молекулы потребуется энергия E . Таким образом, энергия, необходимая для образования в жидкости только дырки молекулярного размера без испарения молекулы, есть

$$E - 0,5 E = 0,5E. \quad (1.9)$$

Отсюда следует, что для образования в жидкости дырки молекулярного размера требуется такая же энергия, как и для испарения мо-

лекулы без образования этой дырки. Последняя величина равна энергии испарения (ΔE) на молекулу или на моль, где

$$\Delta E = \Delta H - RT. \quad (1.10)$$

Величина ΔH представляет собой обычную скрытую теплоту испарения, а RT – поправку на внешнюю работу, совершаемую при испарении одного моля жидкости, при условии, что пар ведет себя как идеальный газ. Сравнение энергии испарения ΔE и свободной энергии активации течения ($\Delta G^\#$), проведенное авторами [127], показало, что

$$\Delta E / \Delta G^\# = 2,45. \quad (1.11)$$

Для воды это отношение в два раза больше ожидаемого и зависит от температуры, что авторы связывают с наличием водородных связей в жидкости, для разрыва которых при течении требуется дополнительная работа. С учётом (1.11) уравнение для вязкости жидкости (1.8) имеет вид

$$\eta = (h \cdot N / V) \cdot \exp(\Delta G^\# / (RT)) = (h \cdot N / V) \cdot \exp(\Delta E / (2,45 \cdot R \cdot T)), \quad (1.12)$$

где h и N – постоянная Планка и число Авогадро соответственно.

Если учесть объём жидкости (V) в показателе экспоненты, то соотношение (1.12) можно представить в виде

$$\eta = (h \cdot N / V) \cdot \exp((\Delta H - R \cdot T + p \cdot V) / (2,45 \cdot R \cdot T)), \quad (1.13)$$

где p – равновесное давление насыщенного пара.

В случае воды соотношение (1.13) даёт завышенные результаты. Так, например, при температурах (К) 283, 293 и 323 отношение результатов расчёта к экспериментальным данным равно 26, 24 и 18.

Приведенный пример показывает, что классическая теория Френкеля-Эйринга не даёт деталей молекулярного движения, которые часто необходимы как для интерпретации экспериментальных данных, так и эвристических целей. Не улучшает ситуацию и теория «существенных структур» Марчи и Эйринга, в которой предполагается температурная независимость числа молекул в упорядоченных областях (46 молекул при температурах от 0 до 100 °С) [48]. Это становится особенно важным, в том числе при изучении влияния растворённого вещества на свойства и структуру растворителя. Поэтому приходится искать *новые модели жидкости*, лучше согласующиеся с современными представлениями о структуре и молекулярной динамике жидкости; учитывать

коллективный характер движения частиц жидкости [55; 113]; *нелинейность* колебаний, т. е. зависимость резонансной частоты от амплитуды [123; 133-135]; *смещение центров колебаний* друг относительно друга в результате возмущений со стороны окружения и соответствующих резонансно-диффузионных процессов перераспределения энергии по степеням свободы [136-137], исследовать особенности нерегулярной упаковки [75; 138-143], разновидности флуктуаций [144] и локального кристаллического порядка [145], разрабатывать «статистическую геометрию» [146], исследовать различные структуры [7; 8; 147].

Таким образом, имеется обилие работ, посвящённых исследованию движений упорядоченных областей в жидкости. Однако, несмотря на достижение значительных успехов в этой области, имеется необходимость в подробном рассмотрении проявлений в условиях жидкости, например, таких упорядоченных образований, как *n*-меры Ефимова [148; 149], «бозонные пики» [150-155], которые имеют место в природе конденсированных сред, но не находят применения при описании строения жидкостей.

Не решена проблема связи *конфигурационной теплоёмкости* с движением упорядоченных областей в жидком состоянии воды. Об этом свидетельствует, например, тот факт, что при известных значениях изохорной и колебательной теплоёмкости конфигурационную находят по разности первых [26; 29; 156; 157]. Однако в том случае, когда отсутствует возможность такой оценки, например в случае переохлажденной жидкости, когда экспериментальные исследования затруднены и приходится теоретически оценивать составляющие теплоёмкости, в одной и той же работе (модель случайной сетки) [156] приводятся расчетные значения теплоёмкости воды, различающиеся в два и более раз.

1.5.

ПРОБЛЕМА ПОВЕРХНОСТНЫХ ЭФФЕКТОВ

Проблема поверхностных эффектов может быть отнесена ко всем моделям, предусматривающим возможность образования упорядоченных областей в жидкой фазе. Поскольку размеры таких областей сравнительно невелики, то значительная часть молекул должна находиться

на поверхности раздела последних и, следовательно, отличаться по свойствам от молекул внутри области [44].

Немети и Шерага [50], например, решают эту проблему делением всех молекул на 5 классов по числу водородных связей, в которых они участвуют. Образование каждой новой связи снижает потенциальную энергию системы на 2,5 кДж/моль. Молекулы с четырьмя связями находятся внутри льдоподобных кластеров, а с тремя, двумя и одной – на их поверхности. Молекулы, не участвующие в водородных связях, образуют микрофазу большей плотности воды. Решение проблемы поверхностных эффектов подобным образом, как видно, непосредственно переплетается с проблемой связности молекул и с проблемой среднего числа молекул в упорядоченных областях структуры жидкости.

По мнению Френкеля, если всю жидкость, занимающую объём V , представить в виде Z упорядоченных областей и связывать с их соприкосновением энергию σ на единицу поверхности соприкосновения, то такому разбиению соответствует добавочная «поверхностная» энергия [12, с. 304]:

$$E = \sigma(V/Z)^{2/3}, \quad (1.14)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости.

Как видно, при решении проблемы поверхностных эффектов можно обходиться и без подсчёта числа связей между молекулами и агломератами. Однако на практике и в том и другом случае, оказывается, не всё так просто, как кажется. В модели Немети и Шераги [50] обнаруживаются противоречия с теорией перколяции [84; 85], а в случае формулы Френкеля (1.14) учитываются не все составляющие потенциальной энергии. Выражения, связывающие свободную энергию с поверхностным натяжением, подобно (1.14), можно найти в работах Кристиана [158], Фольмера [159-160], Беккера и Дёрнинга [161], Лоте и Паунда [162-163], посвященных гомогенному зародышеобразованию при фазовых превращениях, непосредственно связанному со структурой жидкости. Аналогичное положение можно отметить и в случае исследования молекулярных моделей зародышеобразования в жидкой воде [164-165] и при исследованиях структуры кластеров [166-174].

Использование поверхностного натяжения при описании поверхностных эффектов образования упорядоченных областей в структуре жидкости существенно расширяет возможности развития количественной модели строения последней, поскольку открывается возможность привлечь к этой проблеме работы по исследованию дисперсных систем Русанова, Куни, Щукина, Ребиндера, Каневского и Швецова [175-187]. Многогранность проблемы применения поверхностного натяжения в оценках основных характеристик структуры и свойств жидкостей обуславливает необходимость более детального рассмотрения этих вопросов в отдельных параграфах работы.

ГЛАВА ВТОРАЯ. СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЖИДКОСТИ КАК СИНЕРГЕТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

2.1. ЭТАПЫ СТАНОВЛЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Анализ существующих в настоящее время моделей строения жидкого состояния воды как самой исследованной жидкости показывает, что все они характеризуются статичностью и эскизностью, что является причиной, замедляющей прогресс в познании структуры воды и её растворов [78]. Все модели допускают образование устойчивых блоков или подструктур, но существенно расходятся в количественной оценке среднего числа молекул в этих образованиях при прочих равных. Причём разброс в оценках колеблется от бесконечно больших значений до единиц. Не установилась даже терминология описания рассматриваемых частиц.

Определимся с названием «устойчивых блоков или подструктур».

Открытие надмолекулярных образований жидкости принадлежит американскому учёному Стюарту (Stewart George W.), который обнаружил, что рентгенограммы жидкостей при температурах, близких к температуре кристаллизации, могут быть интерпретированы в общих чертах, исходя из представления, что жидкость состоит из очень большого числа «беспорядочно ориентированных кристалликов субмикрорекристаллических размеров». Название таких образований сам Стюарт предложил заменить более расплывчатым термином «сиботактические области» [11; 12].

По Я.И. Френкелю, число сиботактических областей (z) и число молекул g в области связаны с числом Авогадро (N) вполне конкретным соотношением [12, с. 304]:

$$z = N/g. \quad (2.1)$$

Я.И. Френкель оценивает число молекул g в «сиботактической области», используя поверхностное натяжение (σ) жидкости [12, с. 304].

Более строгое словосочетание *структурная единица* предложил Кирквуд для названия надмолекулярных частиц, которые обнаруживаются экспериментально при исследовании диэлектрической проницаемости жидкости [13].

В приближении Онзагера (Lars Onsager) среда, окружающая диполь, считается непрерывной [188]. В улучшенной модели Кирквуда дипольная молекула вместе с ближайшим к ней слоем молекул рассматривается в качестве *структурной единицы*, строение которой известно из рентгеноструктурного анализа [13].

Существование такого молекулярного остова, плавающего в непрерывной диэлектрической среде, было проверено опытами со статическими электрическими полями. При этом было установлено, что расчётные значения диэлектрической проницаемости хорошо совпадают с измерениями. Ещё более точные результаты можно получить, рассматривая молекулярный остов, включающий два ближайших соседних слоя, однако математические трудности при этом становятся непреодолимыми [189].

Учитывая, что в определении одного моля вещества входит понятие «структурные единицы», представляется логичным словосочетание *структурные единицы жидкости* использовать в качестве названия надмолекулярных образований, с которыми связаны основные свойства жидкости. С таким названием вполне согласуются характеристики частиц, представленные формулой (1.1), поскольку они связаны с числом Авогадро. В таком случае в (1.1) величина g характеризует среднее (или наиболее вероятное) число молекул в структурной единице жидкости при данных температуре и давлении.

Для жидкого состояния воды и некоторых других жидкостей значения чисел молекул g в структурных единицах при температурах кристаллизации и других температурах, в том числе и для метастабильного состояния жидкости, определены в работах автора данного исследования [132; 190-198].

Уже в первых работах [132; 190; 191] по обоснованию модели удалось определить значения g в температурном интервале, достаточном для дифференцирования кинетической части статистической суммы и оценки стандартных значений энтальпии и энтропии фазовых переходов первого рода, а следовательно, и других величин, связанных с ними, например криоскопической и эбулиоскопической постоянных.

Оказалось, что в рамках модели структурных единиц жидкости имеется возможность решать прикладные задачи, например по функциональной организации биологических клеток [193], оценивать вероятность образования катиона водорода и рассчитывать электропроводимость воды [190; 199].

В более поздних работах [194; 195] установлена связь коэффициента теплопроводности со значениями g в виде линейной диссипативной функции, теоретически получена формула и рассчитана *основная составляющая конфигурационной теплоёмкости*, благодаря чему удалось оценить значения параметра g и термодинамические функции при низких температурах в области метастабильного состояния H_2O и D_2O . На базе достигнутых результатов удалось рассчитать инфинитную теплоёмкость, конфигурационную теплоёмкость тождественных частиц, обосновать методику векторного описания структуры жидкости и концепцию проявления бозе-эйнштейновского конденсата и идеального одноатомного квантового газа в жидкости [31; 34; 35; 194-198]. Открылись пути исследования изотопной дифференциации свойств H_2O и D_2O , обнаружения «бозонных пиков» и условий трансформации их в «бозонные лучи» с элементами сверхтекучести (см. часть 2 данного пособия).

2.2.

БОЛЬШОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ И СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ЖИДКОСТИ

Структурные единицы жидкости – это открытые системы с переменным числом частиц, образующие большой канонический ансамбль, который с известной степенью приближения [200-204], может быть сведён к каноническому ансамблю. Структурные единицы жидкости обладают всеми особенностями синергетических систем [6, с. 87]. Каждая система (структурная единица) большого канонического ансамбля находится в контакте с окружающими системами (такими же частицами) и взаимодействует с ними, обмениваясь энергией и массой. Окружение (другие такие же системы) представляет собой как бы резервуар энергии и массы для данной структурной единицы жидкости.

Системы большого канонического ансамбля по Гиббсу [200] характеризуются большим термодинамическим потенциалом (омега-потенциалом $\Omega = F - \mu N = -PV$ [112; 200-202] или J -потенциалом [203]):

$$J = A - G; J = - P \cdot V, \quad (2.2)$$

где P , V – давление и объём системы.

В тройной точке жидкости (воды, например) три фазы находятся в равновесии. Такому равновесию соответствует равенство химических потенциалов (μ) и свободной энергии Гиббса (G) во всех фазах [200]. Этого нельзя сказать относительно свободной энергии Гельмгольца (A) и J -потенциала. Однако можно подобрать такое добавочное давление (P_g), относящееся к жидкой фазе, когда свободные энергии Гельмгольца в равновесных жидкой и парообразной фазах будут одинаковы. Такому случаю соответствует также равенство J -потенциалов последних:

$$PV = (P_g + P_r) \cdot V = (P_r \cdot V_r), \quad (2.3)$$

где P_r и V_r – давление и объём равновесного насыщенного пара.

Найденное из (3) соотношение для давления (P_g) имеет вид

$$P_g = (P_r \cdot V_r) / V - P_r. \quad (2.4)$$

В том случае, когда отношение объёмов V_r/V сосуществующих фаз существенно больше 1 ($V_r/V \gg 1$), а свойства насыщенного пара близки к свойствам идеального газа, формула (2.4) приобретает вид

$$P_g \approx k \cdot T / V. \quad (2.5)$$

2.2.1.

ДАВЛЕНИЕ ЛАПЛАСА

И ДАВЛЕНИЕ В СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ ЖИДКОСТИ

Добавочное давление (P_g) обусловлено межмолекулярным взаимодействием, с которым также связано поверхностное натяжение жидкости. Как отмечалось, первая попытка использования поверхностного натяжения (σ) жидкости для оценки числа молекул g в «сисботактической области», сделана Я.И. Френкелем [12, с. 304]. Однако исследования свойств жидкости, связанные с поверхностным натяжением, проводились также задолго до работ Френкеля.

Межмолекулярное взаимодействие исследовали Клеро, Лаплас [204] и другие учёные. При объяснении подъема жидкости *в трубке* в 1802 г. Джон Лесли показал, что притяжение всюду нормально к поверхности твердого тела. Куинк (Georg Hermann Quincke) поставил эксперименты по определению наибольшего расстояния, на котором действуют межмолекулярные силы. Он получил, что для различных веществ эти расстояния составляют ≈ 50 нм [205].

Наиболее строгие соотношения, связанные с поверхностным натяжением жидкости, получены Лапласом (*Pierre-Simon de Laplace*), которые систематизированы в четвёртом томе «Небесной механики» [204]. По Лапласу, давление в пузырьке газа находится по формуле

$$P_L = 2\sigma/R_b, \quad (2.6)$$

где R_b – радиус пузырька.

Если пузырёк газа находится в жидкости на линии насыщения с паром давлением P_Γ , суммарное давление, действующее на пузырёк газа, имеет вид

$$P = 2\sigma/R_b + P_\Gamma. \quad (2.7)$$

Отметим, что геометрическое место точек приложения сил поверхностного натяжения находится вне объёма пузырька на расстоянии радиуса структурной единицы жидкости (r_g) от поверхности пузырька, поэтому формула (2.7) может быть представлена в виде

$$P = 2\sigma/R_{mac} + P_\Gamma, \quad (2.8)$$

где $R_{mac} = R_b + r_g$.

В случае *макроскопических* значений радиуса пузырька результаты расчётов по (2.8) и (2.7) не отличаются. Однако по мере уменьшения радиуса R_b до *микроскопических* значений влияние величины r_g в (2.8) проявляется. В пределе, когда плотность газа (пара) в пузырьке достигает плотности жидкости, радиус пузырька (R_b) достигает радиуса структурной единицы жидкости (r_g), $R_{mac} = 2r_g$, давление в пузырьке находится по формуле [190, с. 11]:

$$P = \sigma/r_g + P_\Gamma. \quad (2.9)$$

Умножая обе части уравнения (2.9) на объём жидкости, получим:

$$P \cdot V = (\sigma/r_g + P_\Gamma) \cdot V. \quad (2.10)$$

Из сравнения формул (2.3) и (2.10) следует, что *давление в структурной единице жидкости* есть:

$$P_g = \sigma/r_g. \quad (2.11)$$

2.2.1.1.

ФОРМУЛА РАСЧЁТА ЧИСЛА МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ ЖИДКОСТИ

Структурная единица содержит g молекул, поэтому радиус r_g может быть представлен в виде:

$$r_g = r \cdot g^{1/3}, \quad (2.12)$$

где r – эффективный радиус молекул жидкости.

Из формул (2.3) и (2.12) следует

$$g = (\sigma V / (r \cdot (P_{\Gamma} V_{\Gamma} - P_{\Gamma} V)))^3. \quad (2.13)$$

Или приближённо, учитывая (2.3), (2.5) и (2.12), в случае, когда величина V является объёмом молекулы жидкости:

$$g \approx (\sigma V / (r \cdot k \cdot T))^3. \quad (2.14)$$

Или

$$g \approx (\sigma V / (r \cdot R \cdot T))^3 \quad (2.15)$$

в том случае, когда величина V совпадает с молярным объёмом жидкости.

Отметим, что из формализма вывода формул (2.14) и (2.15) не следуют ограничения области применимости этих формул и погрешности оценки числа молекул в структурной единице жидкости. Для таких оценок формулы, подобные (2.14) и (2.15), необходимо получить статистическими методами.

2.3.

СТАТИСТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ОЦЕНКЕ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Как отмечалось, идея использовать поверхностное натяжение для количественной оценки числа молекул в сиботактической области (структурной единице) жидкости принадлежит Я.И. Френкелю [12, с. 304]. Общая схема такой методики расчёта включает формулы для статистической суммы Q , свободной энергии $A = -k \cdot T \ln Q$, энтропии S и энергии $E = A + T S$. В случае монодисперсного состояния условием равновесия системы является наличие минимума в зависимости свободной энергии A от числа *принципиально различных* структурных единиц ($z = N / g$), где N – число молекул в системе.

Я.И. Френкель находит число молекул g по минимуму функции $A(z)$ [12, с. 304]. По Я.И. Френкелю, если всю жидкость, занимающую объём V , представить в виде z упорядоченных областей и связывать с их соприкосновением энергию σ на единицу поверхности соприкосновения, то такому разбиению соответствует добавочная «поверхностная» энергия (1.14) $E = \sigma(V/z)^{2/3}$ и энтропия S . Дополнительная энтропия S соответствует числу способов распределения молекул жидкости по различным областям $N!/(N/z)!^z$. Упрощая полученное

выражение $(N^N/(N/z)^N = z^N)$ путём использования приближения $x! \approx (x/e)^x$, Френкель получает формулы для энтропии $S = k \cdot N \cdot \ln z$ и свободной энергии $A = \sigma(V/z)^{2/3} - k \cdot T \cdot N \cdot \ln z$.

Число молекул g в упорядоченной области (структурной единице) находится в зависимости от составляющих, которые используются в составе свободной энергии. Френкель ограничился использованием только *поверхностной составляющей* свободной энергии. Полученная им формула имеет вид

$$g_F = n \cdot \sigma^3 \cdot (3 \cdot n \cdot k \cdot T)^{-3}, \quad (2.16)$$

где n – число молекул в единице объёма.

Современная теория дисперсных систем [158-187] учитывает как поверхностные эффекты явления диспергирования, так и тепловое движение дисперсных частиц. В том случае, когда тепловое движение дисперсных частиц не учитывается, удаётся получить для равновесных систем простое соотношение [187]:

$$R_{\text{дисп}} \cong \sigma \cdot v / (k \cdot T), \quad (2.17)$$

которое связывает радиус дисперсной частицы (суспензии, эмульсии, $R_{\text{дисп}}$) с поверхностным натяжением и объёмом молекулы жидкости и температурой статистическими методами, исходя из соотношения

$$Q = \frac{N!}{\prod_i ((g_i)!)^{Z_i}} \prod_i \left(\sum_{k_i} \exp(-\varepsilon_{k_i}/kT) \right)^{Z_i}, \quad (2.18)$$

где g_i, Z_i – число молекул в i -й дисперсной частице и число последних соответственно.

В работе И.М. Каневского и О.К. Швецова [187], в которой исследуются *гетерогенные системы* (суспензии, эмульсии), пренебрегается взаимодействием между дисперсными частицами и тепловым движением частицы как целого, но в составе свободной энергии, в отличие от методики Френкеля, учитывается *сумма объёмной и поверхностной* части. Итогом работы [187] является формула равновесного радиуса частиц дисперсной фазы:

$$R_{\text{дисп}} = \sigma \cdot v / (k \cdot T) = (4\pi/3) \cdot (\sigma \cdot r^2 / (k \cdot T)) \cdot r, \quad (2.19)$$

где $r, v = (4\pi/3) \cdot r^3$ – радиус и объём молекулы жидкости. Условием $(\sigma \cdot r^2 / (k \cdot T)) \gg 1$ авторы работы [187] ограничивают применение равенств (19) областью достаточно крупных частиц.

Вещества, содержащиеся в частицах дисперсной фазы, отличаются по составу от окружающей жидкости. Естественно, полученная И.М. Каневским и О.К. Швецовым формула не содержит (и не может содержать!) параметр (g), который является характеристикой однокомпонентной гомогенной системы. Авторы работы [187] даже не упоминают работу Я.И. Френкеля [12, с. 304] в используемой литературе, поскольку решают проблемы устойчивости гетерогенных систем. Чтобы применить формулу (2.19) для гомогенных систем в виде

$$R_{\text{дисп}} = \sigma \cdot v / (k \cdot T), \quad (2.20)$$

её необходимо преобразовать и экспериментально проверить возможность применения.

В нашей работе [132] рассмотрен случай, когда в частицах дисперсной фазы содержатся молекулы окружающей жидкости, что равносильно предположению о применимости формулы (2.20) к гомогенным системам. В таком случае радиус ($R_{\text{дисп}}$) дисперсной частицы является радиусом структурной единицы (r_g) и формула (2.20) преобращается в вид

$$r_g = \sigma \cdot v / (k \cdot T), \quad (2.21)$$

где

$$r_g = r \cdot g^{1/3}. \quad (2.12)$$

Из формул (2.21) и (2.12) следует выражение для числа молекул в структурной единице жидкости, которое совпадает с таковым, полученным нами из анализа уравнений большого термодинамического потенциала (2.2) – (2.5) и преобразований (2.7) – (2.11) формулы Лапласа (2.6):

$$g \approx (\sigma \cdot V / (r \cdot R \cdot T))^3. \quad (2.15)$$

Для одной и той же жидкости формула (2.15) даёт значение параметра g , которое в $36 \cdot \pi$ раз больше такового, найденного по формуле Френкеля (2.16).

Отметим, что в некоторых наших работах, в том числе в диссертации [278], уравнение (2.15) названо формулой Каневского и Швецова. Однако формулы Каневского и Швецова [187], описывающие гетерогенные системы, не содержат параметр g , который является характеристикой гомогенных систем. Формула (2.15) и её усовершенствованные разновидности впервые получены и использованы в наших работах [132; 190-195], поэтому формула (2.15) должна называться Саргаева – Каневского – Швецова.

Соотношения (2.15) и (2.20) – (2.21) относятся к статической модели. Кроме того, при разложении факториала (g_i)! в ряд Стирлинга используются только два первых члена. Отмеченные два момента переводят соотношение (2.15) в разряд приближенных при количественных оценках параметра g . Несмотря на это, результаты сравнения с другими нашими оценками подобной величины, представленными в данной главе, показывают, что использование поверхностного натяжения при оценке поверхностных эффектов образования подструктур в жидкой воде (на уровне (2.15)) более обоснованно, чем, например, подсчёт числа молекул с различным числом водородных связей или числа свободных ОН-групп для кластеров.

2.4. ЯВЛЕНИЕ КОНТРАКЦИИ (УМЕНЬШЕНИЯ) ОБЪЁМА ВОДЫ ПРИ ПЛАВЛЕНИИ

Поскольку на основании уравнений (2.3) – (2.5) выводятся формулы для расчёта числа молекул в структурных единицах жидкости, то необходима экспериментальная проверка этих соотношений. Для этих целей используем явление контракции (уменьшения) объёма воды при плавлении.

В случае воды в процессе плавления твёрдой фазы в тройной точке объём уменьшается. Это уменьшение можно связать с дополнительным давлением P_g , возникающим при образовании жидкой фазы. Добавочное давление P_g , как видно из соотношения (2.3), складывается с внешним давлением, поэтому может быть определено из зависимости объёма жидкой фазы от внешнего давления при температуре плавления путём экстраполяции этой зависимости в область отрицательных давлений до получения значения объёма твердой фазы. Для определения добавочного давления из экспериментальных данных воспользуемся эмпирическим соотношением Тэта [206] (Таммана [207]), получившим широкое применение при исследовании растворов [208; 209]:

$$V_2 = V_1[1 - c \cdot \ln((B + P_2)/(B + P_1))], \quad (2.22)$$

где c и B – постоянные Тэта; V_1 и V_2 – значения объёма жидкости при давлениях P_1 и P_2 соответственно.

Если за исходное состояние выбрать объём жидкости (V_1) при рав-

новесном давлении насыщенного пара (P_1), то по данным [210-212] искомое давление P_2 (и соответственно P_g) оказывается равным 126,095 МПа [213]. При использовании других данных [214] уравнению (2.22) соответствуют параметры $B = 248.5$ и $c = 0.1280$ и результат оценки давления P_g (126,055 МПа), что совпадает с величиной P_g , найденной по формулам (2.4) – (2.5). Таким образом, на основании анализа термодинамики равновесия фаз и явления контракции воды в тройной точке обнаруживается, что в жидкости, в отличие от твердой фазы, имеется дополнительное давление P_g . Причина возникновения давления P_g связана с дискретностью структуры воды.

Жидкая фаза, в отличие от твердой фазы, состоит из кластеров – *структурных единиц жидкости*. Число молекул g в кластерах воды при температуре тройной точки по формуле (2.15) при использовании данных [214] оказывается равным 30,26.

2.5.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ФУНКЦИЯ ЧИСЛА МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ КАК ОСНОВНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЖИДКОСТИ

Отличительной особенностью числа молекул в структурных единицах g является то, что это *переменная величина*. Именно величина g является характеристикой открытых систем с переменным числом частиц, образующих большой канонический ансамбль в жидкости. В связи с существованием этой величины возможно использование большого термодинамического потенциала Гиббса [200] и применение понятий «самоорганизация» и «синергетика» при описании свойств и структуры жидкости. Переменное число частиц g – главное отличие модели структурных единиц жидкости от всех остальных моделей жидкого состояния. Например, температурная функция величины g , представленная в виде

$$\phi = (1/g) \cdot dg/dT, \quad (2.23)$$

входит в число основных характеристик жидкости наравне с такими величинами, как температурный коэффициент расширения (α) и сжимаемость (β) жидкости. Использование величин g , ϕ открывает новые пути для расчётов целого ряда свойств как самой жидкости, так и характеристик равновесных фаз.

Результаты оценок коэффициента ϕ по (2.23) существенно зависят

от исходной функции $g(T)$. Например, для воды на линии насыщения жидкости по формуле (2.15) при температуре 25 °С $g = 20.1$, а при 250 °С параметр g имеет значение (0.271), которое существенно меньше 1. Из приведённых характеристик параметра g следует, что формуле (2.15) соответствуют слишком высокие (по абсолютной величине) значения коэффициента ϕ .

Как значения g , так и коэффициенты ϕ , найденные с использованием (15), характеризуют «идеальную» жидкость, которая отличается от реальной жидкости подобно различию идеальных и реальных газов. Из многовекового опыта применения законов идеальных газов в науке и технике следует, что часто достаточно ограничиться свойствами идеальных газов, нежели «потеряться» в тонкостях реальных. В связи с этим, прежде чем переходить к уточнению формулы (2.15), остановимся на особенностях «идеальной» жидкости.

2.5.1.

ЭНТАЛЬПИЯ И ЭНТРОПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ЛЬДА

С позиций модели структурных единиц жидкости могут быть рассмотрены некоторые чисто термодинамические характеристики процесса плавления.

Возможность описания свойств жидкости в приближении канонического ансамбля частиц существенно облегчает поставленную задачу, поскольку можно считать, что при плавлении кристаллов, содержащих число Авогадро молекул, образуется число структурных единиц, равное

$$z = N/g, \quad (2.1)$$

имеющих степени свободы вращательных движений частицы как целого. В случае воды наиболее вероятное число степеней свободы структурных единиц равно трём. Положим, что структурные единицы могут совершать свободные вращательные движения частицы как целого. Приняв форму частицы, близкой к сферической, число степеней свободы, равным трем, и выделив кинетическую часть f из статистической суммы, запишем рассматриваемую как для квазиклассического приближения в следующем виде [112; 215-217]:

$$f = ((k \cdot T / (h \nu))^3), \quad (2.24)$$

где ν – собственная частота вращений частицы как целого.

Считая, что в первом приближении теплота плавления (ΔH_m) практически равна изменению внутренней энергии (ΔU_m) в этом процессе и что статистические суммы колебательных и поступательных движений мало отличаются от 1 как для структурных единиц жидкости, так и твёрдого состояния, расчётная формула для ΔH_m может быть представлена в виде:

$$\Delta H_m = k \cdot T^2 \cdot (d \ln(f^Z) / dT)_v = RT^2 \cdot (d((1/g) (3/2) \cdot \ln(k \cdot T / (h \nu))) / dT)_v, \quad (2.25)$$

где частота вращений структурной единицы как целого может быть представлена в зависимости от числа молекул уравнением [132; 190, с. 45]

$$\nu = \nu_1 \cdot g^{-5/3}, \quad (2.26)$$

где ν_1 – постоянная, имеющая смысл частоты вращения одномолекулярной структурной единицы, зависит от условий вращения и от объёма жидкости. При пренебрежении температурной зависимостью этой величины и подстановке формулы (2.26) в (2.25) получим

$$\Delta H_m = (3/2) \cdot (RT^2/g) \cdot (1/T + (5/3 - \ln(k \cdot T / (h \nu))) d \ln(g) / dT). \quad (2.27)$$

Из полученного уравнения (2.27) следует, что наибольший вклад в величину теплоты плавления должны вносить частоты ν , имеющие наименьшие значения. Последние имеют место при свободном вращении симметрично-асимметричных частиц относительно оси, перенесённой на расстояние радиуса частицы (в соответствии с теоремой Штейнера о переносе осей инерции [114; 218]). В таком случае при равнораспределённой массе по всему объёму частицы постоянная ν_1 есть [132]

$$\nu_1 = 4.57 \cdot 10^4 \cdot \rho^{2/3} / M^{5/3}, \text{ Гц}, \quad (2.28)$$

где ρ и M – плотность и молярная масса молекул жидкости соответственно в СИ.

В случае воды при температуре тройной точки имеем $\nu_1 = 3.7 \cdot 10^9$ Гц; $g = 30.26$; $\nu = 1.24 \cdot 10^7$ Гц (по формуле (2.26)), подставляя которое в соотношение (2.27), получим выражение, связывающее энтальпию плавления ΔH_m с температурной зависимостью среднего числа молекул в структурной единице жидкого состояния воды:

$$\Delta H_m = 111,7 - 3,47 \cdot 10^5 \cdot d \ln(g) / dT. \quad (2.29)$$

Уравнение (2.29) справедливо лишь при температуре тройной точки воды, так как постоянные зависят от температуры в соответствии с уравнением (2.27).

Для оценки функции $d\ln(g)/dT$ воспользуемся формулой (2.15):

$$d\ln(g)/dT = 3d\ln(\sigma)/dT + 2\alpha - 3/T. \quad (2.30)$$

Для расчёта энтальпии необходимы данные при постоянном давлении. Таковых для поверхностного натяжения в равновесии с паром быть не может, поэтому использовали данные справочника [210], в котором приведены значения σ для воды на границе с воздухом при атмосферном давлении. Для нахождения производной $(3d\ln(\sigma)/dT)$ данные [210] описывали уравнением третьей и четвёртой степеней температуры. Температурный коэффициент расширения (α) взят по [219]. В таком случае расчётное значение величины $d\ln(g)/dT$ по (2.28) находится в пределах от -0.01695 до -0.01704 K^{-1} , найденное по (2.29) значение энтальпии плавления $\Delta H_m = 6009 \pm 15 \text{ Дж/моль}$ совпадает со справочным (6010 Дж/моль).

Отметим, что из данных по вязкости расчётное значение величины $d\ln(g)/dT$ (0.01706 K^{-1}) для воды при температуре тройной точки [190, с. 46; 191] практически совпадает с результатами данной работы.

Обнаруженное совпадение расчётного и экспериментального значений энтальпии плавления льда свидетельствует о том, что в случае воды в процессе фазового перехода (кристаллическое состояние – жидкое) при температуре тройной точки освобождаются три степени свободы вращательных движений структурных единиц жидкости как целого.

Для того чтобы убедиться в том, что рассматриваемые движения являются именно вращательными, а не поступательными, проведём расчёт энтальпии плавления, используя в соотношениях (2.24) – (2.27) частоты, соответствующие свободному движению частиц в ячеечном пространстве. Последней форме движения соответствует частота одномолекулярной частицы [132] $\nu_1 = 1,88 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$, подстановка которой в (2.26) и (2.27) даёт значение энтальпии плавления $\Delta H_m = 5190 \text{ Дж/моль}$, существенно отличающееся (на 14 %) от справочного значения этой величины. Проведённое сравнение показывает, что, по крайней мере в условиях тройной точки, структурные единицы воды, образующиеся в процессе плавления, имеют три степени свободы вращательных движений.

В исследовании энтальпии, как отмечалось, проявляется ещё одна важная характеристика жидкости – температурный коэффициент изменения среднего числа молекул в структурных единицах $d\ln(g)/dT$. Энтальпия фазового перехода «твёрдое состояние – жидкость» зависит

от последней величины. Температурный коэффициент изменения среднего числа молекул в структурной единице жидкости – это свойство, отличающее структурные единицы не только от других модельных надмолекулярных образований, но и от квазитвёрдых молекул [203].

С температурным коэффициентом изменения среднего числа молекул в структурных единицах жидкости связана и энтропия перехода твёрдого тела в жидкое состояние при температуре тройной точки. Решая выражения (2.24), (2.26) относительно энтропии, получим

$$\Delta S_m = (3/2) \cdot (RT/g) \cdot (1/T + (5/3 - \ln(k \cdot T/(h \cdot v))) \cdot d \ln(g) / dT). \quad (2.31)$$

При подстановке численных значений в соотношение (2.31) получим для энтропии плавления льда $I \Delta S_m = 22.008$ Дж/(моль·К).

В работе [220] для этой величины приводится значение 21,96 Дж/(моль·К). Вычисление энтропии из теплоты плавления [210] даёт величину 22,01 Дж/(моль·К).

Как видно из сравнения, значение энтропии плавления льда I , полученное нами из модельных представлений жидкого состояния воды при температуре тройной точки, практически совпадает с результатами калориметрических исследований рассматриваемой величины.

Проявление температурного коэффициента изменения среднего числа молекул в структурных единицах жидкости можно распространить на криоскопическую постоянную растворителя ($K_{\text{зам}}$), поскольку эта постоянная связана с энтальпией (и энтропией) плавления растворителя:

$$K_{\text{зам}} = RT_{\text{зам}}^2 \cdot M / \Delta H_m, \quad (2.32)$$

где M – молярная масса растворителя; $T_{\text{зам}}$ – температура замерзания (К).

Из сопоставления вклада слагаемых правой части формулы (2.29) в значение энтальпии плавления следует, что второе слагаемое вносит основной вклад (81,4 %), следовательно, и криоскопическая постоянная существенно зависит от величины $d \ln(g) / dT$ растворителя.

2.5.2.

ЭНТРОПИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ ИСПАРЕНИЯ ВОДЫ

Изотермический переход жидкости в парообразное состояние на линии насыщения жидкости можно рассматривать как процесс разупорядочения системы, поскольку при этом энтропия системы возрастает.

Разрушение структурных единиц жидкости до мономолекулярного состояния, например, также можно рассматривать как процесс разупорядочения системы. Оценим характеристики сравниваемых процессов. Для этого вернёмся к равенствам большого термодинамического потенциала:

$$J = A - G; \quad J = -P \cdot V. \quad (2.2)$$

Запишем соотношение (2.2) для состояния системы до начала процесса разрушения структурных единиц:

$$J_1 = A_1 - G_1 = -P_1 \cdot V_1 \quad (2.33)$$

или

$$G_1 = A_1 + P_1 \cdot V_1. \quad (2.34)$$

Аналогичные соотношения можно записать и для конечного состояния системы в процессе разрушения структурных единиц:

$$J_2 = A_2 - G_2 = -P_2 \cdot V_2 \quad (2.35)$$

или

$$G_2 = A_2 + P_2 \cdot V_2. \quad (2.36)$$

Процессу разрушения структурных единиц соответствует изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{21} = (A_2 - A_1) + (P_2 \cdot V_2 - P_1 \cdot V_1). \quad (2.37)$$

Для первоначального, равновесного с паром и твёрдой фазой (в тройной точке), состояния жидкости в соответствии с определением коэффициента поверхностного натяжения жидкости можно записать

$$A_1 = \sigma \cdot F_1 = \sigma \cdot 4\pi \cdot r_g^2 \cdot N/g = 3 \cdot (\sigma / r_g) \cdot V_1, \quad (2.38)$$

или

$$A_1 = \sigma \cdot 4\pi \cdot r_g^2 \cdot N/g = 3 \cdot p_1 \cdot V_1, \quad (2.39)$$

где F_1 – площадь поверхности шарообразных структурных единиц жидкости; p_1 – давление в структурной единице жидкости, которое соответствует формулам (2.11) – (2.12).

Объединяя (2.34) и (2.39), получим для начала процесса разрушения структурных единиц жидкости

$$G_1 = 4 \cdot P_1 \cdot V_1. \quad (2.40)$$

Аналогично получим для окончания процесса разрушения структурных единиц жидкости

$$G_2 = 4 \cdot P_2 \cdot V_2. \quad (2.41)$$

Учитывая формулы (2.11) – (2.12), для одномолекулярного состояния жидкости можно записать

$$P_2 = P_1 \cdot g^{1/3}. \quad (2.42)$$

В таком случае процессу разрушения структурных единиц соответствует изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G_{21} = 4 \cdot P \cdot V \cdot (g^{1/3} - 1). \quad (2.43)$$

Отметим, что полученное соотношение (2.43) использовалось для исследования явления вязкого течения жидкого натрия [191; 221, с. 71-72].

В последнем случае жидкость ведёт себя как бидисперсная система, причём в процессе течения разрушаются большие структурные единицы до размеров малых структурных единиц.

Дифференцируя выражение (2.43) при постоянном давлении, получим соотношение для энтропии разрушения структурных единиц до одномолекулярного состояния:

$$\Delta S_{21} = -4 \cdot P \cdot V \cdot (g^{1/3} - 1) \cdot \alpha - (4/3) \cdot P \cdot V \cdot g^{1/3} \cdot (d \ln(g)/dT)_p, \quad (2.44)$$

где $\alpha = (1/V) \cdot (dV/dT)_p$ – коэффициент изобарического расширения жидкости.

Из сравнения соотношений (2.31) и (2.44) следует, что как энтропия образования структуры жидкого состояния в процессе плавления твёрдой фазы, так и энтропия разрушения структуры жидкого состояния связаны с температурным коэффициентом изменения среднего числа молекул в структурных единицах жидкости $d \ln(g)/dT$.

Энтропия непосредственно связана с термодинамической вероятностью и является одной из величин, характеризующих упорядоченность системы. То есть энтропия является характеристикой структуры системы. Энтропия разрушения структурных единиц жидкого состояния до одномолекулярного состояния ΔS_{21} , определённая по соотношению (2.44), может количественно характеризовать структуру жидкого состояния. Из трёх фаз, существующих в равновесии при температуре тройной точки, наиболее разупорядоченной является парообразная. Как отмечалось, процесс парообразования можно рассматривать как процесс разрушения структуры жидкого состояния. В связи с этим сравним изменение энтропии в двух рассматриваемых процессах разрушения структуры жидкого состояния.

При температуре тройной точки коэффициент изобарического расширения воды α и температурный коэффициент изменения среднего числа молекул $d\ln(g)/dT$, входящие сомножителями в соотношение (2.44), являются отрицательными величинами, поэтому с учётом имеющихся знаков у слагаемых рассматриваемого уравнения, энтропия разрушения структурных единиц является положительной величиной. То есть при разрушении структурных единиц жидкости энтропия возрастает. Количественная оценка доли слагаемых соотношения (2.44) в энтропии разрушения структурных единиц показывает, что основной вклад в рассматриваемую величину вносит слагаемое, связанное с температурным коэффициентом изменения среднего числа молекул в структурной единице $d\ln(g)/dT$.

При подстановке численных значений в соотношение (2.44) величина $P \cdot V$ может быть найдена из равенств (2.3) и (2.5). Использование справочных значений, взятых из работ [210; 214; 219], и характеристик структурных единиц, найденных в данной работе, даёт для первого слагаемого уравнения (2.44) значение 1,3 Дж/(моль·К) и 161,0 Дж/(моль·К) – для второго. Для энтропии разрушения структурных единиц до одномолекулярного состояния при температуре тройной точки соответственно получим

$$\Delta S_{21} = 162,3 \text{ Дж/(моль·К)}. \quad (2.45)$$

Справочное значение энтропии испарения воды при температуре тройной точки [214] есть $\Delta S_{\text{исп}} = 164,94 \text{ Дж/(моль·К)}$.

Как видно из сравнения приведённых величин, энтропия процесса разрушения структурных единиц жидкости до одномолекулярного состояния в случае воды практически равна изменению энтропии в процессе парообразования. Различие между сравниваемыми величинами составляет (-1,6%).

В работе [190] расчётами показано, что практическое равенство значений ΔS_{21} и $\Delta S_{\text{исп}}$ в случае воды обнаруживается и при других температурах на линии насыщения жидкости. Так, например, при температуре кипения воды при атмосферном давлении значение энтропии, вычисленное по (2.44), составляет 107,4 Дж/(моль·К), а полученное из энтальпии парообразования [210] – 108,92 Дж/(моль·К).

Из равенства энтропии разрушения структурных единиц жидкости и энтропии парообразования воды следует, что энтальпия парообразования $\Delta H_{\text{исп}}$ есть

$$\Delta H_{\text{исп}} = T \cdot \Delta S_{21}. \quad (2.46)$$

В соответствии с определением энтальпии разрушения структурных единиц можно записать

$$\Delta H_{21} = \Delta G_{21} + T \cdot \Delta S_{21}. \quad (2.47)$$

Из сравнения (2.46) и (2.47) видно, что энтальпия разрушения структурных единиц жидкости больше энтальпии парообразования, причём разность этих величин равна изменению энергии Гиббса, соответствующего процессу разрушения структурных единиц до мономолекулярного состояния:

$$\Delta H_{21} - \Delta H_{\text{исп}} = \Delta G_{21}. \quad (2.48)$$

Отмеченное можно пояснить следующим образом. Термодинамические потенциалы J в равновесном состоянии жидкости $J_{\text{ж}}$ и пара $J_{\text{п}}$ равны, поэтому переход в мономолекулярное состояние с термодинамическим потенциалом J_2 как из парообразного, так и из жидкого состояния сопровождается одинаковым изменением этого потенциала:

$$\Delta J = J_2 - J. \quad (2.49)$$

Аналогичное значение справедливо и относительно изменения энергии Гиббса. Поэтому если переходу «жидкость – мономолекулярное состояние» соответствует изменение энергии Гиббса ΔG_{21} , то переходу «мономолекулярное состояние – пар» соответствует величина

$$\Delta G_{12} = - \Delta G_{21}. \quad (2.50)$$

В целом изотермическому циклу «жидкость – мономолекулярное состояние – пар» соответствует нулевое изменение энергии Гиббса. В то время как изменение свободной энергии в процессе переходов из жидкого и парообразного состояний в мономолекулярное не равно нулю и находится в соответствии с соотношением (2.43).

Переходу твёрдого состояния в мономолекулярное при температуре тройной точки соответствует такое же изменение энергии Гиббса. В связи с изложенным, изменение энергии Гиббса в соотношении (2.43) можно назвать изменением свободной энергии в процессах образования мономолекулярного состояния из равновесных гетерофазных состояний. Количественная оценка этой величины даёт значение

$$\Delta G = 19280 \text{ Дж/моль}. \quad (2.51)$$

Энтальпия парообразования при температуре тройной точки воды

равна 45055 Дж/моль [214]. Как видно из сравнения приведённых величин, изменение энергии Гиббса в процессе разрушения структурных единиц жидкости при температуре тройной точки составляет почти половину энтальпии парообразования. Рассчитанное по формуле (2.46) значение энтальпии парообразования воды при температуре тройной точки равно 44334 Дж/моль, что, как и в случае энтропии, на 1,6 % меньше справочной величины [214].

В работе [190] расчётами показано, что практическое равенство теоретически полученных значений энтальпии и результатов калориметрических измерений сохраняется и при других температурах. Так, например, при температуре 100 °С вычисленное по (2.46) значение энтальпии парообразования равно 40077 Дж/моль, а экспериментальное значение теплоты парообразования [210] есть 40642,5 Дж/моль.

Достижение мономолекулярного состояния воды требует значительных энергетических затрат. Так, вычисленное по соотношению (2.47) значение энтальпии разрушения структурных единиц жидкости вплоть до мономолекулярного состояния составляет 63723 Дж/моль при температуре тройной точки воды. Это на 12700 Дж/моль больше энтальпии сублимации.

2.6.

КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ С ПОЗИЦИЙ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

2.6.1.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Формула (2.19) [187] и (2.15) соответственно получается дифференцированием свободной энергии системы по числу частиц (z) при постоянстве объёма и температуры и приравниванием нулю полученной производной. Взаимодействие между частицами не учитывается, при разложении в ряд Стирлинга используются только два первых члена. Последние два момента переводят соотношение (2.15) в разряд приближенных при количественных оценках параметра g . В отличие от дисперсных частиц, структурные единицы жидкости взаимодействуют друг с другом, при этом объёмы кластеров перекрываются, а площадь поверхности уменьшается. Отмеченные явления ограничивают область применения формулы (2.15), так что она неприменима при больших значениях g . [213]

Попытки воспользоваться результатами работ других авторов оказались безуспешными. Характеристики кластеров воды, например, в некоторых работах не имеют температурной привязки [108; 222-223], приводится одно [48], два [51] значения g или несколько значений в узком температурном интервале [50; 224], недостаточном для надежной экстраполяции на удаленную температурную область. Модель, в которой структурная единица жидкости (кластер) рассматривается как дипольная молекула вместе с ближайшим к ней слоем молекул [13], также не обеспечивает нас необходимыми данными. Улучшение модели структурной единицы путем учета второго слоя соседей приводит к уточнению результатов расчета свойств жидкости, однако математические трудности при этом становятся непреодолимыми [189; 225].

Данные по числу молекул в структурных единицах жидкости, например протиевой (H_2O) воды как самой важной жидкости нашей планеты, необходимы как для оценки различных свойств этой жидкости [192], так и для решения целого ряда прикладных задач [193; 195].

В работах [193; 194] для расчетов параметра g использовали уравнение

$$\sigma_1 \cdot V / (r \cdot g^{1/3}) = K_1 \cdot R \cdot T, \quad (2.52)$$

где $K_1 = f_1 \cdot (f_2 \cdot f_3)$, f_1, f_2, f_3 – коэффициенты, расширяющие область применения уравнения (2.15);

$$f_1 = (V_S/V)^{2/3} \cdot (R_L/R_S)^2; \quad (2.53)$$

$$f_2 = \{1 - [\ln(2\pi g)] / (2g) + 1/(2g) - 1/(6g^2) + 1/(90g^4) - \dots\}; \quad (2.54)$$

$$f_3 = p_G \cdot V / (R \cdot T); \quad (2.55)$$

где V_S и R_S , V и R_L – объем и межмолекулярное расстояние льда (при температуре тройной точки) и жидкости (при температуре T); p_G – давление пара;

$$\sigma_1 = \sigma + A_G/F, \quad (2.56)$$

где A_G – свободная энергия межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара; F – площадь поверхности молекул жидкости.

Коэффициент f_1 (2.53) введен для учета взаимодействия структурных единиц. При оценке значений этого коэффициента

учитывали контракцию воды при плавлении льда. Площадь поверхности гипотетических кластеров, образованных из среды с объемом равновесной твердой фазы (V_S) при температуре тройной точки, взята в качестве стандарта. Для таких кластеров коэффициент f_1 равен 1. При образовании жидкой фазы воды при температуре тройной точки объем системы уменьшается, при этом объемы соседних кластеров жидкости перекрываются, что, с одной стороны, отражает взаимодействие частиц, с другой – приводит к уменьшению площади свободной поверхности кластеров.

Скачкообразный переход системы из твердой в жидкую фазу в случае воды сопровождается не только уменьшением объема, но и увеличением среднего межмолекулярного расстояния, что также вносит вклад в соотношение площадей поверхностей. Это отражено в формуле (2.53) отношением межмолекулярных расстояний жидкой (R_L) и твердой (R_S) фаз. Коэффициент f_2 (2.54) – результат разложения в ряд и дифференцирования (по числу кластеров) факториала ($g!$). Коэффициентом f_3 (2.55) и слагаемым A_G/F (2.56) учитываются вклады давления и межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара [194]. Для оценки значений межмолекулярного расстояния жидкости R_L использовали преимущественно данные Нартена с сотрудниками [25].

Таблица 2.1

Число молекул в структурных единицах воды на линии насыщения жидкости [194] по формулам (2.52) – (2.56)

T, K	273.15	313.15	353.15	373.15	393.15	423.15
g	30.3	17.5	10.8	8.6	6.9	5.1
g_1	30.2	17.4	10.8	8.6	6.9	5.0
T, K	0	130.0	163.15	203.15	233.15	
g_1^*	0.25	2.1	7.0	29.5	44.1	
T, K	473.15	523.15	573.15	623.15	633.15	643.15
g	3.1	1.9	1.3	1.0	1.1	1.4
g_1	3.1	1.9	1.3	1.1	1.3	2.1

* – Экстраполированные значения.

Результаты моделирования значений g по формулам (2.52) – (2.56), взятые из работы [194], представлены в таблице 2.1 и на рисунке 2.1.

На рисунке 2.1 значения g [194] приведены вместе с полиномиальным представлением (g_1), использованным для экстраполяции в низкотемпературную область метастабильного состояния воды, в сравнении с результатами моделирования диэлектрических спектров $g(\text{tg}\delta)$ [132] и рассчитанными по формуле (2.57) g_{94} [192].

Более сложное выражение для оценки параметра g использовано в работе [192], которое получено на основе равенств (2.2) для большого термодинамического потенциала:

$$C - g + 1/(6g) - 4,5 \ln g + C_i + C_j + \sigma \cdot V \cdot g^{2/3}/(k \cdot T \cdot r) = 0, \quad (2.57)$$

где $C = 4,5 + 0,5 \ln(2\pi) + \ln((I_A \cdot I_B \cdot I_C)^{1/2} \cdot V_{\text{п}}/(2 \cdot I^{3/2} \cdot V))$;

$$C_i = (1/4) \cdot (g/(g+1)) \cdot \sum_{i=1}^6 (x_i (\exp(x_i) + 1)/(\exp(x_i) - 1));$$

$$C_j = \sum_{j=1}^3 (x_j(m_p, g));$$

$x_{i(j)} = h \cdot \nu_{i(j)} / (k \cdot T)$; m_p, m – масса протона и молекулы воды;

$x_j(m_p, g)$ – функция подробно описана в работе [192];

$\nu_{i(j)}$ – частоты мод межмолекулярных (ν_i) и внутримолекулярных (ν_j) колебаний молекул; $I = K_{\text{вр}} \cdot m \cdot r^2$ – момент инерции, m – масса, $r = (3V/(4\pi))^{1/3}$ – радиус и V – объем молекул; $K_{\text{вр}} = 1,4$ и $0,4$; $V_{\text{п}}$ – объем и I_A, I_B, I_C – моменты инерции молекул пара.

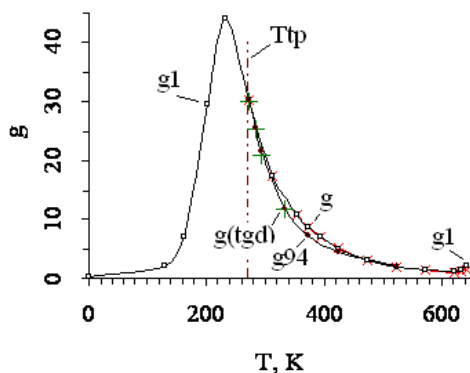


Рис. 2.1. Значения чисел молекул в структурных единицах H_2O воды (g) при температурах T, K [192; 194]

В формуле (2.57) учитывается поверхностная составляющая структурных единиц в энергии Гельмгольца, моделируются зависимости от параметра g частоты самодвижений структурных единиц как целого и их фрагментов.

Результаты моделирования по формулам (2.57) представлены в таблице 2.2 и на рисунке 2.1. Значения g относятся к движению структурных единиц в ячеистом пространстве и вращению вокруг осей, проходящих *касательно* к поверхности частицы, g_{\max} – к движению в замкнутом пространстве и вращению вокруг *центра* тяжести частицы.

Резонансные частоты движений структурных единиц как целого ν_c связаны с таковыми для молекулярных частиц (ν_m) соотношением [132]:

$$\nu_c = \nu_m \cdot g^{-5/3}. \quad (2.58)$$

В случае воды $\nu_m = h/(8\pi^{7/3}I)$.

Значения ν_c находили из диэлектрических спектров, отождествляя их с частотами, соответствующими началу нарушения линейной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) от частоты ν :

$$\operatorname{Intg} \delta = \ln u - \ln(2\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_1 \cdot \nu),$$

где u – электропроводимость; ϵ_0 – электрическая постоянная; ϵ_1 – диэлектрическая проницаемость.

2.6.2.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ

2.6.2.1.

ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ ВОДЫ

При использовании любой методики для экспериментальной проверки характеристик структурных единиц жидкости приходится разрабатывать необходимый формализм, поскольку практически все оценки физико-химических характеристик жидкости сделаны из предположения мономолекулярного строения последней. Наиболее просто удаётся модернизировать соотношения для расчёта электропроводимости воды.

Если в модели мономолекулярного строения жидкости молярные концентрации катионов H^+ и анионов OH^- равны значению C , то в рамках модели структурных единиц жидкости концентрации C являются формальными величинами, так как отнесены к числу Авогадро частиц N . На

самом деле число частиц, то есть структурных единиц Z , в том же объёме в g раз меньше $Z = N/g$, следовательно, для получения реальных концентраций катионов и анионов необходимо формальные значения C увеличить в g раз. Радиусы гидратированных ионов H^+ и OH^- должны практически совпадать со средним радиусом структурных единиц:

$$r_g = r \cdot g^{1/3}, \quad (2.12)$$

поскольку свободными могут считаться заряженные частицы разного знака, принадлежащие разным структурным единицам. С учётом отмеченного общеизвестное выражение для электропроводимости [226] в рамках модели структурных единиц жидкости имеет вид

$$u \cong C \cdot e \cdot F \cdot g^{2/3} / (3\pi \cdot \eta \cdot r), \quad (2.59)$$

где концентрация C представлена в моль/м³; e , F , η , r – заряд электрона, число Фарадея, вязкость и эффективный радиус молекул воды соответственно.

Или

$$u = 1000 \cdot F \cdot e \cdot c_i \cdot g^{2/3} / (3\pi \cdot \eta \cdot r),$$

где $c_i = K_b^{1/2}$ – концентрация протонов (моль/л), K_b – ионное произведение воды.

В том и другом случае использования формулы (2.59) предполагается, что радиусы как катионов, так и анионов равны среднему радиусу структурных единиц, а их «реальная» концентрация есть $g \cdot C_i$.

Таблица 2.2

Отклонение (Δ , %) расчётных (u_p) по формуле (2.59) от экспериментальных (u_e) значений электропроводимости (мкСм/м) при температурах (T , К) и значениях g

T , К	273	283	293	298	303	308	323
g	30.3	25.7	21.5	20.0	18.3	16.9	13.4
u_p , мкСм/м	1.56	3.06	5.40	7.04	8.94	11.20	20.38
u_e , мкСм/м	1.58	2.85	4.85	6.33	8.15	10.02	18.90
Δ , %	-1.34	7.53	11.4	11.3	9.69	11.8	7.83

Результаты расчётов по формулам (2.12), (2.59) значений электропроводимости воды (по Кольраушу [199]) представлены в таблице 2.2 в сравнении с экспериментальными данными. Концентрацию C ионов

рассчитывали из ионного произведения воды [227], параметр g – по формулам (2.52), (2.57). Как следует из таблицы 2.2, несмотря на простоту вывода соотношения (2.59), последнее с высокой для моделирования точностью описывает экспериментальные данные, что подтверждает обоснованность выбранного подхода в оценке характеристик структурных единиц воды.

2.6.2.2.

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ ВОДЫ

Модель структурных единиц жидкости позволяет выявить существенные особенности в явлениях переноса в жидкости. Так, коэффициент диффузии (D) связан с тепловым движением структурных единиц как целого и с движением фрагментов последних [192]:

$$D = kT / (6\pi\eta r g^{1/3}) + \sum_{i=1}^3 (h\nu_i / (6\pi\eta r)), \quad (2.60)$$

где η – вязкость жидкости, ν_i – частота моды i трансляционных колебаний.

2.6.2.3.

ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ.

МОДЕЛЬ РАСШИРЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Приближение расширения структурных единиц в условно подвижном слое жидкости (вплоть до объема молекул равновесного пара) при переносе импульса даёт формулу вязкости [191; 192]:

$$\eta = (3/8) \cdot (w/y) + (m \cdot g \cdot k \cdot T / \pi)^{1/2} / (4\pi \cdot r^2 \cdot g^{2/3}), \quad (2.61)$$

где второе слагаемое учитывает газообразную составляющую;

$$w = N \cdot h \cdot V_n \cdot K_1 \cdot (1 + b + b^2 + b^3); \quad y = g^2 \cdot V^2 \cdot \exp((\beta_r + K_\eta) \cdot (P - P_n));$$

$$b = (g \cdot V / (K_1 \cdot V_n)^{1/3}) \cdot \exp(\beta_r \cdot (P - P_n) / 3);$$

$$\beta_r = -(1/V) \cdot (dV/dP) - \text{сжимаемость жидкости};$$

$K_\eta = (1/\eta) \cdot (d\eta/dp)$ – коэффициент зависимости вязкости от давления;

$P = \sigma / (r \cdot g^{1/3}) + P_n$ – эффективное давление в структурных единицах;

K_1 – коэффициент. В случае воды при расчетах принимали коэффициенты $K_1 = 1$ и $K_\eta = 0$.

Результаты расчетов значений D , u и η (см. табл. 2.2 и 2.3) согласуются с экспериментом. В области температуры тройной точки структурные единицы воды содержат десятки молекул. С ростом температуры значения g уменьшаются и зависят от характера теплового движения частицы как целого, что может существенно влиять на различные биологические процессы.

2.6.2.4.

ВЯЗКОСТЬ ЖИДКОГО НАТРИЯ И ВОДЫ. МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

В работе [192] отмечается, что стандартная свободная энергия Гиббса разрушения структурных единиц до мономерного состояния (43), представленная в виде $G^0 = (4\sigma V N/r) (1-1/g^{1/3})$, может быть использована для оценки содержания мономеров в воде, давления насыщенного пара, транспортных свойств.

Таблица 2.3

Некоторые результаты расчетов для воды в модели структурных единиц жидкости [192]

Формула	Величина	Значения величин при температурах T, K						
-	T, K	273.15	283.15	293.15	333.15	373.15	423.15	523.15
2.57	g_{94}	30.3	25.6	21.7	12.0	7.2	4.4	2.1
	g_{\max}	36.3	31.2	27.1	16.2	10.5	6.7	3.4
2.58	$g_{(tg\delta)}$	30.0	25.5	21.1	11.6	-	-	-
	g_{\max}	36.0	31.1	26.2	15.5	-	-	-
2.59	$u \cdot 10^6$, Сим/м	1.56	3.0	5.45	29.4	85.6	-	-
2.60	$D \cdot 10^9$, м ² /с	1.51	2.08	2.72	5.9	10.0	16.0	29.3
2.61	$\eta \cdot 10^6$, Па с	1860	1370	1040	468	284	184	101

Как отмечалось, что полученное соотношение (2.43) использовалось для исследования явления вязкого течения жидкого натрия [191; 221, с. 71-72].

В последнем случае жидкость ведёт себя как бидисперсная система, причём в процессе течения разрушаются большие структурные единицы до размеров малых структурных единиц. В таком случае вязкости соответствует формула

$$\eta = (N \cdot h / (g \cdot V) \cdot \exp(4 \cdot (\lambda \cdot \lambda_1 \cdot (g / g_{\#})^{1/3} - 1))), \quad (2.62)$$

где h – постоянная Планка; g , $g_{\#}$ – среднее число частиц (атомов) в структурной единице жидкости в исходном и активированном состояниях жидкости; λ – коэффициент, характеризующий форму частиц;

$\lambda_1 = 1 + \int_{p_1}^{p_2} (d \ln \eta / dp)_T dp$ – коэффициент, учитывающий зависимость вязкости от давления [191].

При температуре тройной точки натрия соотношению (2.61) при $\lambda \cdot \lambda_1 = 1$ удовлетворяют $g = 380.95$ и $g_{\#} = 9.48$, которые практически совпадают со значениями (381 и 9.9), полученными из явления кристаллизации для рассматриваемой системы [190]. То есть в процессе течения жидкого натрия большие структурные единицы разрушаются не до атомарного состояния, а до размеров малой структурной единицы. Можно ожидать, что малые структурные единицы могут быть составными частями больших структурных единиц.

Отметим, что из анализа вязкости воды в условиях тройной точки, например следует, что при $\lambda = 1$ уравнению (2.61) соответствуют $g = 30.5$, совпадающее со значением $g_{1(1)} = 30.5$, полученным из явления кристаллизации воды [190], и $g_{\#} = 1$, причём в процессе переноса импульса в структурных единицах устанавливается среднее давление $p_{\text{средн.}} \approx (RT/V) \cdot ((g/g_{\#})^{1/3} + 1)/2 = 260$ МПа, при котором $\lambda_1 \approx 0.945$ [191].

2.7.

ФЛУКТУАЦИИ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЖИДКОСТИ

В учебниках по химии равновесие между жидкостью и твёрдой фазой «вода – лёд», например при температуре тройной точки выражается уравнением [228, с. 221]:



Детали равновесия (2.63) не конкретизируются. Однако равновесие (2.63) не лишено экспериментального обоснования.

Американский учёный Стюарт (Stewart George W.) обнаружил, что рентгенограммы жидкостей при температурах, близких к температуре кристаллизации, могут быть интерпретированы в общих чертах, исходя из представления, что жидкость состоит из очень большого числа «беспорядочно ориентированных кристалликов субмикрорекристаллических размеров», название которых сам Стюарт предложил заменить

более расплывчатым термином «сиботактические области» [11; 12]. Я.И. Френкель оценивает числа молекул g в сиботактической области, используя поверхностное натяжение жидкости [12, с. 304]. Кирквуд учитывал, что структурные единицы жидкости (в виде диполя вместе с ближайшим слоем молекул) могут вносить определённый вклад в диэлектрические спектры как чистого растворителя, так и растворов [13].

В работе [190] особенности равновесия (2.3) автором данного исследования связываются с числом молекул (g) в структурных единицах жидкости. При этом учитывается, что в случае «всех явлений, связанных с отклонением величин от среднего значения, справедливо соотношение $\overline{\Delta n^2} = \bar{n}$ », которое означает, что среднее квадратичное отклонение равно среднему значению [229, с. 373]. Макс Борн поясняет и ограничивает область применения приведённого соотношения: «Эти формулы применяются следующим образом. *Самопроизвольные отклонения плотности молекул от среднего значения вызывают изменение почти всех физических свойств газа. Например, в результате вариаций плотности изменяется величина показателя преломления. По вариациям измеряемых величин можно определить среднее квадратичное отклонение. Так, вариации показателя преломления приводят к рассеянию проходящего света, которое пропорционально среднему квадратичному отклонению (именно этим, согласно лорду Рэлею, обусловлен голубой цвет неба). Аналогично в броуновском движении взвешенные частицы приходят в движение из-за вариаций плотности окружающей среды, что дает возможность измерить среднее квадратичное отклонение плотности среды. Если известна связь рассматриваемых явлений с плотностью, то среднее число частиц \bar{n} можно определить, измерив отклонения и вычислив среднее квадратичное отклонение.* ...Предыдущие выводы основывались на допущении, что частицы независимы. **Это допущение неверно в случае вырожденного газа, когда действует либо статистика Бозе-Эйнштейна, либо статистика Ферми-Дирака.** В этом случае формулу для отклонений необходимо изменить» [229, с. 373-375].

Самопроизвольные отклонения плотности (флуктуации) в жидкости при температуре тройной точки легко объяснимы, поскольку элементарные акты кристаллизации сопровождаются выделением количества теплоты. В области произошедшего события система прогревается, что сопровождается изменением плотности частиц в ограниченной области пространства сосуществующих фаз. На некоторую часть

частиц, например подвижной (жидкой) фазы, за счёт изменённой плотности действует выталкивающая сила. Самоорганизуются конвекционные потоки. В случае воды, например при температурах жидкости от 0 до 4 °С, выталкивающая сила, действующая на «горячие» частицы жидкости, направлена вниз, поскольку более тёплые участки жидкости имеют большую плотность. Наиболее вероятна самоорганизация движения потока частиц жидкости в случае вертикального расположения границы раздела твёрдой и жидкой фаз. В связи с этим если поместить сосуд с водой в термостат при температуре кристаллизации, то спустя некоторый промежуток времени в сосуде с жидкостью можно обнаружить вертикальные пластины льда с полированными плоскостями. И это происходит несмотря на то, что плотность льда существенно меньше плотности жидкой фазы!

При флуктуациях в заданном объёме дисперсия $(\Delta g)^2$ и среднее число молекул $(g_{\text{ср}})$, флуктуация объема $((\Delta v)^2_{\text{ср}})^{1/2}$ и число молекул $(g^{1/2})$, а также относительная флуктуация объема (δ_v) при постоянстве (Δv) связаны соотношениями:

$$\begin{aligned}(\Delta g)^2 &= g_{\text{ср}}; \\ \delta_v &= ((\Delta v)^2_{\text{ср}})^{1/2} / v = 1/g^{1/2}; \\ (g_2 - g_1)^2 &= (g_2 + g_1)/2; \\ g_1/g_2 &= (v_1/v_2)^2,\end{aligned}\tag{2.64}$$

Из формул (2.64) следует:

$$g_1 \cong (v_1^2/2) \cdot (v_1^2 \pm v_2^2) / (v_2^2 - v_1^2)^2;\tag{2.65}$$

$$g_2 \cong (v_2^2/2) \cdot (v_2^2 \pm v_1^2) / (v_2^2 - v_1^2)^2,\tag{2.66}$$

где величины с индексом (1) относятся к наиболее вероятному состоянию жидкой фазы, а величины с индексом (2) – к менее вероятным состояниям последней. Так, g_1 и g_2 – наиболее вероятные и наименее вероятные значения среднего числа молекул в структурных единицах жидкости соответственно. Наиболее вероятному значению среднего числа молекул в структурных единицах жидкости g_1 соответствует наиболее вероятное значение объёма v_1 и, наоборот, наименее вероятным значениям g_2 соответствуют наименее вероятные значения объёма жидкой фазы v_2 .

Дисперсия значений объёма жидкой фазы конечна. Ограничения дисперсии среднего числа молекул в структурной единице и объёма жидкой фазы связаны с сосуществованием равновесной твёрдой фазы.

Ибо при достижении объёма твёрдой фазы (в процессе флуктуации объёма v_2) наиболее вероятным становится не жидкое, а твёрдое состояние вещества. Процесс кристаллизации, таким образом, непосредственно связан со структурой жидкой фазы, с основной характеристикой структурной единицы – средним числом молекул (частиц) g и флуктуациями этой величины. В терминах рассматриваемой модели среднее число молекул в структурной единице жидкости является количественной характеристикой структуры жидкости.

Поскольку соотношения (2.65) – (2.66) не являются линейными, то в общем случае наиболее вероятными могут быть не только монодисперсные состояния жидкости.

Из соотношений (2.65) – (2.66) также следует, что среднее число молекул в структурной единице является безразмерной величиной. Для получения наиболее вероятных значений среднего числа молекул в структурных единицах жидкости и предельных (наименее вероятных) значений величин при температуре тройной точки в соотношениях (2.65) – (2.66) необходимо подставить соответствующие равновесные значения объёмов жидкой (v_1) и твёрдой (v_2) фаз. При количественной оценке величин g_1 и g_2 можно воспользоваться экспериментальными данными по плотности твёрдой (ρ_2) и жидкой (ρ_1) фаз. При этом в правых частях уравнений (2.65) – (2.66) вместо величины v_1 следует использовать плотность ρ_2 , а v_2 заменить величиной ρ_1 в соответствии с обратной зависимостью объёма и плотности.

2.7.1.

СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ КАК ФАКТОР КЛАССИФИКАЦИИ ЖИДКОСТЕЙ

Результаты расчетов значений среднего числа частиц в структурных единицах некоторых жидкостей g [190] при температуре тройной точки (или близкой к ней) по уравнениям (2.65) и (2.66) представлены в таблице 2.4. Необходимые данные для расчётов взяты из [210-212; 214; 220; 227; 230-232].

Значения $g_{1(1)}$ и $g_{2(1)}$ относятся к случаю, когда в числителе формул (2.65) и (2.66) взята сумма, а в случае $g_{1(2)}$ и $g_{2(2)}$ – разность.

Величины $g_{1(1)}$ и $g_{1(2)}$, рассчитанные по уравнению (2.65), представляют собой наиболее вероятные значения среднего числа частиц (молекул, атомов) в структурных единицах жидкости, образующихся в

процессе плавления при температуре тройной точки. Значение $g_{1(1)}$ характеризует среднее число частиц в большой структурной единице жидкости, $g_{1(2)}$ – в малой структурной единице последней.

Величины $g_{2(1)}$ и $g_{2(2)}$ найдены по уравнению (2.66), соответствуют объёму жидкости, равному объёму равновесной твёрдой фазы, представляют собой наименее вероятные для жидкого состояния значения среднего числа частиц в структурной единице жидкости.

Таблица 2.4

Значения средних чисел частиц в структурных единицах жидкостей при температурах кристаллизации (T , К) по данным работы [190]

Вещество	T К	V_{liq} ml/mol	V_{solid} ml/mol	$g_{1(1)}$	$g_{1(2)}$	$g_{2(1)}$	$g_{2(2)}$
H ₂ O	273	18.0186	19.652	30.5	-2.6	36.3	3.1
NaOH	593	22.3	18.72	10.1	1.7	7.2	-1.2
H ₂	13.95	26.15	23.31	21.3	2.4	16.9	-1.9
D ₂	18.72	11.71	10.33	18.0	3.3	14.0	-1.8
Na	371	24.81	24.175	381	9.9	365	-9.4
K	336.1	48.15	45.86	110	5.4	100	-4.9
Hg	234.34	14.651	14.143	208	7.3	194	-6.8
Ga	302.95	11.44	11.81	239	-7.6	255	8.1
Ne	24.6	16.18	14.03	14.1	2.0	10.7	-1.5
Ar	83.78	28.14	24.61	16.0	2.1	12.2	-1.6
Kr	115.95	34.13	29.65	14.6	2.0	11.0	-1.5
Xe	161.36	42.69	37.09	14.6	2.0	11.0	-1.5
CH ₄	90.67	33.63	30.94	39.14	3.3	33.13	-2.8
CCl ₄	250.4	91.87	87.9	134	5.9	123	-5.4
C ₂ H ₄	103.97	43.63	39.06	23.0	2.5	18.5	-2.0
C ₆ H ₆	278.5	88.28	77.23	16.2	2.1	12.4	-1.6

Как следует из таблицы 2.4, в тех случаях, когда плавление сопровождается увеличением объёма, жидкое состояние вещества характеризуется двумя структурными единицами положительного знака. В этих жидкостях при условии тройной точки наиболее вероятным является множество бидисперсных состояний. По мере уменьшения объёма жидкости до объёма твёрдой фазы в процессе флуктуации число частиц в большой структурной единице уменьшается, а в малых структурных единицах этой группы жидкостей принимает отрицательное значение.

Из таблицы 2.4 следует, что множество бидисперсных состояний является характерным для большинства жидкостей. При этом наиболее вероятным является то, что одна структурная единица жидкости содержит большое число частиц, а другая структурная единица содержит малое число частиц в своём составе. Это может быть связано с тем, что наличие частиц разных размеров приводит к более эффективному использованию свободного пространства, т. е. к более плотной упаковке структурных единиц, при которой частицы, например малого размера, могут располагаться в полостях, образованных структурными единицами большого размера. Такое расположение структурных единиц жидкости может быть связано с особенностями вращательных движений структурных единиц, т. е. с особенностями теплового движения последних. В свою очередь, число степеней вращательных движений, т. е. характер теплового движения рассматриваемых частиц, зависит от строения структурных единиц. Поскольку строение частиц прежде всего определяется составом, то количественная характеристика структурных единиц содержит информацию, необходимую при описании структуры жидкости.

Бидисперсность некоторых жидкостей можно обнаружить и при исследовании других свойств. В частности, явление переноса импульса (вязкость) натрия в расплавленном состоянии может быть связано с поверхностными свойствами структурных единиц [191]. Для таких систем нами получено [191] на основании метода «активированного комплекса» [127] и развиваемой модели жидкости соотношение (2.62).

При классификации жидкостей по числу частиц в структурных единицах можно выделить три группы.

В первую группу можно отнести металлы и четырёххлористый углерод. В этой группе большие структурные единицы содержат более сотни частиц, а число частиц в малых структурных единицах практически равно координационному числу, найденному на основании рентгеноструктурного анализа по кривым радиального распределения [233].

Вторая группа жидкостей содержит большие структурные единицы, число частиц в которых равно (или сравнимо) координационному числу твёрдого состояния. В этом случае среднее значение числа частиц в малой и большой наиболее вероятных структурных единицах одной и той же жидкости практически совпадает с координационными числами жидкого состояния, найденными из рентгеноструктурного

анализа [233]. В эту группу можно включить элементы группы благородных газов и NaOH.

В третью группу можно отнести жидкости, занимающие промежуточное положение между первой и второй группами данной классификации. В этой группе жидкостей структурные единицы при температуре тройной точки содержат число частиц, существенно превышающие координационные числа в этих жидкостях. К этой группе относится и вода.

Жидкой фазе воды и галлия соответствует одно положительное наиболее вероятное значение среднего числа частиц в структурной единице. Вторая структурная единица жидкости имеет отрицательный знак среднего числа частиц. Обе структурные единицы при объёме твёрдого состояния – положительного знака.

2.7.2.

СЛЕДСТВИЕ СРАВНЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ВОДЫ И NaOH

В случае воды при условиях тройной точки структурная единица содержит 30,5 молекул. Эта величина по мере перехода системы в состояние с объёмными характеристиками кристаллической фазы увеличивается до значения $g_2 = 36,3$. Второе решение уравнения (2.65) в случае жидкого состояния имеет значение (-2,64), которое по мере вариации (расширения) системы до объёма кристаллической фазы увеличивается, переходя в положительное значение (3,1).

Отметим, что имеется ряд работ Эйринга с сотрудниками, в которых различными методами определяется число молекул в частицах, в том числе твёрдой фазы [48; 126-128; 234]. Для твёрдой фазы воды приводятся числа 36,1 и 38,7 [234]. Как видно, полученное нами значение для условий твёрдой фазы воды (36,3) совпадает с одним из результатов оценок работы [234].

В случае расплава гидроксида натрия NaOH большой структурной единице жидкой фазы соответствует 10.1 частиц и 7.2 – структурной единице при объёме твёрдой фазы. При сравнении этих чисел с характеристиками структурных единиц воды обнаруживается, что замена катиона водорода в молекуле H_2O на катион Na^+ сопровождается трёхкратным понижением числа частиц большой структурной единицы жидкой фазы и пятикратным понижением – в случае структурной единицы при объёме твёрдой фазы.

Обнаруженный факт вполне согласуется с разрушающим действием электролитов на структуру воды при образовании растворов.

При оценке разрушающего действия электролитов на структуру воды удаётся получить некоторую информацию о размерах надмолекулярных образований воды, поэтому остановимся более подробно на этом вопросе. Для этих целей используем результаты исследований температурной зависимости вязкости растворов электролитов [130; 131; 235-241], обработанные с использованием соотношений Эйринга с сотрудниками [127]:

$$\eta = (h \cdot N/V) \cdot \exp(\Delta G^\#/(R \cdot T)) = (h \cdot N/V) \cdot \exp(\Delta H^\#/(R \cdot T)) \cdot \exp(-\Delta S^\#/R), \quad (2.67)$$

где $\Delta G^\#$, $\Delta H^\#$, $\Delta S^\#$ – свободная энергия, энтальпия и энтропия активации вязкого течения.

Разрушающее действие электролитов на структуру воды особенно чётко обнаруживается на концентрационных зависимостях энтальпии и энтропии активации вязкого течения растворов электролитов ($\Delta H^\#_p$, $\Delta S^\#_p$), найденных по этой теории. При температурах, близких к температуре тройной точки воды, эти функции в случае сравнительно разбавленных растворов электролитов, содержащих катионы калия и натрия, как правило, меньше, чем у чистой воды. Количественную оценку разрушающего действия электролитов можно провести по формуле Л.В. Пучкова [242]:

$$\Delta N = (N_1 \cdot \Delta H^\#_B - \Delta H^\#_p) / (\Delta H^0 \cdot N_2), \quad (2.68)$$

где ΔN – увеличение числа молей гидрофобных (с полностью разорванными водородными связями) молекул воды, связанное с появлением в растворе *одного моля* электролита; другие величины: ΔH^0 – разность энтальпий гидрофобных молекул и молекул воды в льдоподобном каркасе (принимали равной энтальпии сублимации воды при 25 °С $\Delta H^0 = 50$ кДж/моль в рамках модели Самойлова [36-39]); $\Delta H^\#_B$ – энтальпия активации вязкого течения чистой воды [241]; N_1 , N_2 – молярная доля воды и электролита соответственно. В общем случае ΔN является нелинейной функцией концентрации, поэтому величины ΔN находили по данным [130; 131; 237-241] линейной экстраполяцией на бесконечное разведение функции:

$$\Delta N = f(N_2^{1/n}), \quad (2.69)$$

где $n \geq 2$. Полученные значения ΔN для некоторых растворов при бесконечном разведении и 298 К приведены в таблице 2.5.

Из таблицы (5) следует, что появление *одного моля* электролита, содержащего катионы калия, наряду с общеизвестными процессами образования гидратных оболочек оказывает разрушающее действие на

структуру воды. Обнаруженное действие распространяется не более чем на 46-52 молекул воды. Как отмечалось, этот результат получен в рамках модели Самойлова [36-39], согласно которой вода представляет собой слегка разрушенный тепловым движением льдоподобный каркас с некоторым содержанием гидрофобных молекул, расположенных в междоузлиях.

Таблица 2.5

Значения ΔN для некоторых растворов при бесконечном разведении и 298 К

Электролит	KOH	KNO ₃	K ₂ SO ₄	NaNO ₃	Na ₂ SO ₄
ΔN в расчёте на один <i>моль</i> электролита [242]	19-22	28-32	46-52	2.3	4.5
ΔN в расчёте на один <i>эквивалент</i> электролита [213]	19-22	28-32	23-26	2.3	2.2

При оценке значений ΔN по формулам (2.68) – (2.69) не ставилась задача разработки количественной модели строения воды в жидком состоянии. Достаточно было оценить область, на которую распространяется разрушающее действие при появлении одного моля электролита в бесконечно разбавленном растворе. В связи с этим отличительные особенности действия сульфата калия практически не обсуждались.

2.7.3.

СТРУКТУРНЫЕ ЕДИНИЦЫ ВОДЫ И ЗАКОН ЭКВИВАЛЕНТОВ

В случае экспериментального обоснования количественной модели строения воды приходится обращать внимание на отмеченный факт. Количественные расчёты в химии проводятся на основании закона эквивалентов. Поэтому в формуле Л.В. Пучкова (2.68) значение ΔN должно рассчитываться на один *эквивалент* электролита. В таком случае, как следует из таблицы 2.5, результаты оценки разрушающего действия электролитов, содержащих катионы калия, существенно сближаются.

Таким образом, появление *одного эквивалента* электролита в бесконечно разбавленном водном растворе вызывает разрушение структуры льдоподобного каркаса, распространяющееся не более чем на 25 – 30 молекул воды. Полученный результат вполне согласуется со значением 30,5 молекул в структурной единице воды при температуре тройной точки и данными таблиц 2.1 – 2.3.

Следовательно, *химический эквивалент* воды в жидком состоянии содержит число молекул, которое совпадает с таковым в структурной единице жидкости. Обнаруженный факт является существенным в экспериментальном обосновании модели структурных единиц жидкости.

Таким образом, структура воды при температуре тройной точки характеризуется множеством монодисперсных состояний. Наиболее вероятное число молекул в структурной единице воды при рассматриваемых условиях равно 30,5.

Из полученного нами расчётного материала, представленного в таблице 2.4, и проведённого анализа также следует, что количественная характеристика структурных единиц жидкости – среднее число частиц в структурной единице жидкости – содержит информацию о структуре жидкости и согласуется с результатами рентгеноструктурного анализа.

2.7.4.

ПРОЯВЛЕНИЕ ЧАСТИЦЫ С МАССОЙ ПРОТОНА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ H_2O ВОДЫ

Следует отметить, что в случае воды в результатах расчётов по формулам (2.64) – (2.66) не обнаруживается частица с массой протона. Между тем межфазное разделение электрических зарядов при испарении и конденсационном росте льда и воды, которое обнаружил ещё в 1770-х гг. итальянский учёный Алессандро Вольта, моделируется с участием протона [244].

В процессе кристаллизации воды структурная единица, содержащая 30,5 молекул, имеет наибольшую вероятность образования. Концентрация таких частиц равна 1,82 моль/л. Если учесть, что в этих условиях концентрация катионов водорода существенно (на 7 порядков!) меньше, то вероятность образования частицы с массой протона должна иметь значение, которое существенно меньше таковой для структурной единицы воды. Чтобы учесть отмеченное различие (без учёта вклада процессов разрушения молекулы H_2O), необходимо изменить условие (2.64).

Процесс кристаллизации является двухсторонним, причём с одной стороны структурные единицы «движутся» от твёрдого состояния к жидкости, а другая сторона поставляет структурные единицы для

«строительства» твёрдого состояния. На поверхности раздела фаз происходит реакция смешения преимущественно наиболее вероятных структурных единиц с числом молекул g_1 и g_2 , как это предполагается при выводе формул (2.65) и (2.66). Однако в зону смешения могут попасть и другие частицы с числом молекул, отличающимся от g_1 и g_2 . Наименьшие частицы могут содержать $(g_1)^{1/2}$ и $(g_2)^{1/2}$ молекул. В последнем случае справедливо равенство

$$(g_2 - g_1)^2 \approx (0.5 \cdot ((g_2)^{1/2} + (g_1)^{1/2}))^2. \quad (2.70)$$

Дальнейшее преобразование (2.70) приводит к следующим формулам:

$$g_1 \cong 0.25 \cdot (v_1 / (v_1 \pm v_2))^2; \quad (2.71)$$

$$g_2 \cong 0.25 \cdot (v_2 / (v_1 \pm v_2))^2. \quad (2.72)$$

Уравнения (2.71) и (2.72), как видно, отличаются от (2.65) и (2.66). Однако при подстановке значений объёмов равновесных фаз H_2O (18.0186 ml/mol; 19.652 ml/mol) обнаруживается, что это практически не влияет на число молекул в больших структурных единицах (30,44) и (36,21). Второй корень уравнения (2.71), соответствующего жидкому состоянию, имеет положительное значение $g_{1(3)} = 0,05725$. Молярная масса такой частицы составляет $1,03 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, т. е. практически совпадает (чуть больше!) с массой протона. В области системы с параметрами кристаллического состояния число молекул в подобной структурной единице составляет $g_{2(3)} = 0,0681$, молярная масса которой равна $1,23 \cdot 10^{-3}$ кг/моль.

Отметим, что в случае кристаллизации тяжелой воды (D_2O) массы рассматриваемых частиц ($1.15 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; $1.36 \cdot 10^{-3}$ кг/моль), соответствующие уравнениям (2.71) и (2.72), более существенно превышают массу половины массы катиона дейтерия. Отношение объёмов твёрдой и жидкой равновесных фаз D_2O , найденное по справочным и литературным данным, находятся в пределах 1.0894 – 1.0864, которым соответствуют значения $g = (31 - 33.5)$ для большой частицы жидкой фазы D_2O и $(37 - 39.5)$ – для системы с параметрами твёрдой фазы.

2.7.5.

ОЦЕНКА КОНЦЕНТРАЦИИ ЧАСТИЦ С МАССОЙ ПРОТОНА ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ H_2O ВОДЫ

Если концентрация структурных единиц, содержащих по 30.5 молекул воды, имеющих наибольшую вероятность образования, близкую

к 1, легко определяется (1.82 моль/л), то в случае катионов водорода вероятность w образования частиц необходимо оценить.

Для отмеченных целей воспользуемся распределением Гаусса – распределение вероятностей, которое в одномерном случае задаётся функцией плотности вероятности $f(x)$, совпадающей с функцией Гаусса [245, с. 575; 246, с. 572-575]:

$$f(x) = (1/(2\pi\sigma^2)^{1/2}) \cdot \exp(-(x-g)^2/(2\sigma^2)), \quad (2.73)$$

где x – непрерывная случайная величина; g – математическое ожидание (среднее значение) распределения; σ – среднеквадратическое отклонение; σ^2 – дисперсия распределения.

Для расчёта плотности вероятности $f(x)$ по (2.73) при температуре тройной точки воспользуемся результатами оценок числа молекул в структурных единицах по формулам (2.64) – (2.66) и (2.70) – (2.72): $x = g_{1(3)} = 0.05725$; $g = 30.5$; $\sigma^2 = 33,42$.

Приведённым значениям по (2.73) соответствует плотность вероятности $f(x) = 6.59 \cdot 10^{-8}$.

При объёме жидкости случайная величина – число молекул, соответствующее частицам с массой протона, имеет значение $g_{1(3)} = 0.05725$. В области системы с параметрами кристаллического состояния число молекул в подобной структурной единице составляет $g_{2(3)} = 0,0681$. В таком случае случайная величина изменяется в пределах $\Delta x = g_{2(3)} - g_{1(3)} = 1.0853 \cdot 10^{-2}$.

Соответственно вероятность, найденная по формуле

$$w = f(x) \Delta x, \quad (2.74)$$

есть $w = 7.15 \cdot 10^{-10}$.

В полученном значении вероятности, как отмечалось, не учитывается вклад процессов разрушения молекул H_2O на ионы H^+ и OH^- . Коэффициент, учитывающий этот вклад, связан с энтропией $\Delta S = - W / T$, где W – работа, совершённая над системой внешним источником в процессе флуктуации системы из равновесного состояния в неравновесное. В нашем случае величина W может быть связана с работой, совершаемой против сил электрического поля (W_1) при образовании катиона водорода, и неаддитивными эффектами объёма в этом же процессе, так что формула расчёта плотности вероятности имеет вид

$$f_1(x) = f(x) \cdot \exp(-(W_1 / (k \cdot T) + \Delta v/v)), \quad (2.75)$$

где $\Delta v/v$ – относительное изменение объёма в процессе образования катиона водорода.

Если два элементарных заряда q взаимодействуют в среде с диэлектрической проницаемостью ϵ , то работа против сил электрического поля, в случае разных знаков у заряженных частиц, зависит от расстояний r_1 и r_2 между зарядами в начале и конце перемещения:

$$W_1 = (q^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon)) \cdot (1/r_1 - 1/r_2). \quad (2.76)$$

В модели структурных единиц жидкости, если колебания электрических зарядов протекают в одной и той же структурной единице, ионизации не наблюдается. Можно считать, что если расстояние r_1 меньше или равно радиусу структурной единицы $r_g = r \cdot g^{1/3}$, где r – эффективный радиус молекулы воды, образования катиона водорода не наблюдается. В ином случае, когда в процессе колебаний электрически заряженных частиц расстояние между ними превышает величину радиуса структурной единицы, возможен переход одной из заряженных частиц (протона) в другую структурную единицу. Последний процесс можно считать передачей или образованием катиона водорода. При этом расстояние между разноимённо заряженными частицами скачкообразно удваивается, так как заряды оказываются в соседних структурных единицах, совершающих вращательные движения. Так что наименьшая работа, которую нужно затратить при образовании катиона водорода против сил электрического поля, может быть найдена при подстановке значений $r_1 = r_g$ и $r_2 = 2r_g$ в соотношение (2.76). Используя необходимые справочные значения и $g = 30.5$, получим $W_1/(k \cdot T) = 0,576$.

Для оценки объёмных эффектов предположим, что структурная единица теряет одну молекулу воды, но приобретает анион OH^- и катион H^+ .

Для радиуса аниона OH^- в работах [226; 247; 248] приводятся значения от $r_{\text{OH}^-} = 1.4 \cdot 10^{-10}$ м до $r_{\text{OH}^-} = 2.4 \cdot 10^{-10}$ м. Термохимическому радиусу этой частицы соответствует объём $V_{\text{OH}^-} = 9.0 \cdot 10^{-6}$ м³/моль [227]. Использование приведённого значения объёма гидроксид-аниона OH^- при исследовании гидродинамических характеристик, например водных растворов некоторых электролитов, даёт непротиворечивые результаты [236]. Поэтому будем считать, что приведённое значение V_{OH^-} является наиболее вероятным и в случае образования гидроксид-аниона в чистой воде.

Собственный объём протона близок к нулю. В работах [247; 248] приводятся не только положительные, но и отрицательные значения объёма протона $V_{H^+} = 0 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{моль}$. Если использовать приведённые (положительные) значения объёмов ионов в воде, то получим

$$\Delta v/v = (V_{OH^-} + V_{H^+} - V_{H_2O}) / V_{H_2O} \approx -0.47. \quad (2.77)$$

Выражение для плотности вероятности (2.75) приобретает вид

$$f_1(x) = f(x) \cdot 0.9, \quad (2.78)$$

учитывая которое, получим значение вероятности $w = 6.43 \cdot 10^{-10}$, концентрации катионов водорода в общепринятых единицах $c = w/V_{H_2O} = 3.58 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л}$ и значение водородного показателя $pH = 7.45$, которое совпадает с экспериментальными значениями этой величины.

Флуктуации (Δg) числа молекул в кластерах характеризуют структурные единицы жидкости как *синергетические системы*. Из рассмотренных некоторых примеров следует важность величин Δg в формировании свойств жидких сред. Флуктуации Δg связаны не только с вариациями плотности системы, но и с особенностями движения частиц как целого. В качестве примера в таблице 2.3 приведены результаты подобных оценок. В связи с этим остановимся более подробно на особенностях движений структурных единиц жидкости.

2.8. СОБСТВЕННЫЕ ЧАСТОТЫ ДВИЖЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Оценку собственных частот вращений структурных единиц жидкости в связи с числом молекул в них можно провести на основании статистических расчетов по аналогии с таковыми для многоатомной молекулы [175].

Молекулы воды, например, имеют полярное строение [26; 39; 64; 176]. Положим, что структурные единицы, как и молекулы, обладают дипольным моментом [13; 176]. В таком случае движение структурных единиц как целого можно представить как движение диполей. Каждый диполь, излучая, теряет энергию. Но эта убыль энергии восполняется за счет энергии, приходящей от других диполей. Излучение других диполей создает в месте нахождения рассматриваемого диполя электрическое поле, которое поддерживает установившееся движение этого диполя. Таким образом, вся среда ведет себя как замкнутая система,

совершающая *свободные*, а не вынужденные *движения* без каких бы то ни было внешних воздействий [13; 249].

Такое представление движений частиц среды вполне согласуется с *принципом наименьшего принуждения* Гаусса (1829):

«Для материальной системы со связями без трения, находящейся под действием *каких угодно сил*, естественное движение отличается от всех остальных, совместных со связями, тем, что для него принуждение со стороны связей (так же как и давление на связь) имеет *наименьшее* значение, если исключить свободное движение» [250].

2.8.1. ФОРМАЛИЗМ РАСЧЁТА ЧАСТОТ ДВИЖЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Положим, что структурные единицы могут совершать свободные вращательные движения частицы как целого. Приняв форму частицы, близкой сферической, число степеней свободы, равным трем, и выделив кинетическую часть f из статистической суммы, запишем рассматриваемую как для квазиклассического приближения в следующем виде [175; 176]:

$$f = (k \cdot T / (h \nu))^{3/2}, \quad (2.79)$$

где ν – собственная частота вращений частицы как целого. В то же время статистическая сумма жесткого ротатора может быть представлена в виде [112; 215; 216]:

$$f = (\pi^{1/2} / \xi) \cdot (8 \cdot \pi^2 \cdot J \cdot k \cdot T / h^2)^{3/2}, \quad (2.80)$$

где ξ – число симметрии; J – эффективный момент инерции [112; 114]. Сравнивая (2.79) и (2.80), получим выражение для собственных частот вращений частицы как целого:

$$\nu = \xi^{2/3} h / (8 \cdot \pi^{7/3} \cdot J). \quad (2.81)$$

Учет квантовых особенностей ротатора приводит к зависимости от квантового числа (j) частот излучения и их степени вырождения $(2j+1)$:

$$\nu = j(j+1)h / (4 \cdot \pi^2 \cdot J). \quad (2.82)$$

При вращении в потенциальном поле с энергией (B) движение системы напоминает поведение вырожденного гармонического осциллятора с частотой:

$$\nu = (1 / (2 \cdot \pi)) \cdot (B / J)^{1/2}. \quad (2.83)$$

Момент инерции J в соотношениях (2.81) – (2.83) зависит от среднего числа молекул в структурной единице:

$$J \cong K_c \cdot M \cdot (3 \cdot V / (4 \cdot \pi))^{2/3} \cdot (g/N)^{5/3}, \quad (2.84)$$

где коэффициент K_c может принимать значения 0.4 и 1.4, M и V – молярные масса и объём молекулы. Коэффициент $K_c = 0.4$ соответствует свободному вращению частицы, $K_c = 1.4$ относится к контактному вращению частицы (относительно оси, проходящей касательно поверхности соседней частицы).

Частота свободного движения структурной единицы в ячеистом пространстве ($\nu_{\text{пост}}$) находится по формуле

$$\nu_{\text{пост}} = \nu_{l(\text{пост})} \cdot g^{-5/3}, \quad (2.85)$$

где $\nu_{l(\text{пост})} = (h / (2 \cdot \pi \cdot m \cdot (v \cdot e)^{2/3}))$ – частота движений мономолекулярной частицы; m и v – масса и объём молекулы.

Подобно (2.85) запишем в общем виде зависимость частоты ν движений частицы от числа молекул в структурной единице:

$$\nu = \nu_1 \cdot g^{-5/3}, \quad (2.86)$$

и соотношение для числа молекул g в частице в зависимости от частоты

$$g = (\nu_1 / \nu)^{3/5}, \quad (2.87)$$

где ν_1 – частота движений мономолекулярной частицы.

Более подробный вывод формул (2.79) – (2.87) можно найти в работе [132]. В частности, в [132] рассматриваются модели движения равномерно распределённой и точечной массы, в том числе в зависимости от числа молекул структурных единиц, особенности использования общеизвестного соотношения де Бройля и теоремы Штейнера о переносе осей вращения [218] при оценке значений момента инерции структурной единицы.

2.8.2.

ДИАПАЗОН ЧАСТОТ ДВИЖЕНИЙ ОДНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ВОДЫ

Нами рассчитаны [132] значения коэффициентов ν_1 уравнений (2.81) – (2.85) для воды в жидком состоянии при плотности 1000 кг/м^3 (условно взятой для структурных единиц при оценке области частот) для различных видов и условий движений структурных единиц. Результаты

расчётов приведены в таблице 2.6. Коэффициенты ν_1 имеют смысл частот движений одномолекулярных частиц жидкости и представляют собой верхнюю границу искомых нами частот.

Как следует из таблицы 2.6, частоты вращений одномолекулярных частиц в существенной степени зависят от условий движения: при вращении в условиях контакта с другими частицами частота вращений в 3.5 раз меньше, чем при свободном вращении таких же частиц. Отмеченное явление оказывает большее влияние на результаты расчёта, чем способы описания – классические или квантово-механические.

Таблица 2.6

Результаты расчётов некоторых частот одномолекулярных структурных единиц воды в жидком состоянии (ν_1 в ГГц, $1 \text{ ГГц} = 10^9 \text{ Гц}$) при плотности 1000 кг/м^3

Вид движения, (формулы)	Частота ν_1 (ГГц) при условиях движения частиц	
	Вращение в контакте с другими частицами	Свободное вращение (движение)
1.1. Наименьшие частоты вращения (2.81), (2.84)	3.7	12.9
1.2. Собственные частоты плоского вращения	5.4	18.9
2. Разность частот соседних уровней квантово-механического ротатора (2.82), (2.84)	10.8	37.8
3. Свободное движение частиц в ячеистом пространстве (2.85)	-	18.8

Диапазону частот свободных движений одномолекулярных частиц $3.7 \cdot 10^9 - 3.8 \cdot 10^{10} \text{ Гц}$ соответствуют значения длины волны $8.1 - 0.79 \text{ см}$ и обратной длины волны $0.123 - 1.26 \text{ см}^{-1}$. В шкале электромагнитных

волн полученные значения частот классифицируются как сантиметровые волны, а в классификации радиоволн называются СВЧ (сверхвысокие частоты, 10^{-1} см).

2.8.3.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕХОДА ОТ ДВИЖЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ К ТРАНСЛЯЦИОННЫМ И ЛИБРАЦИОННЫМ КОЛЕБАНИЯМ ВОДЫ

Частота свободных движений частиц в ячеистом пространстве совпадает с собственными частотами вращений при свободном вращении структурных единиц (см. табл. 2.6). Однако возможность вращений в условиях контакта с соседними частицами, причём с существенно меньшей частотой, при прочих равных условиях, безусловно, делает вращение частиц более вероятным по сравнению со свободным движением в ячеистом пространстве. Это явление существенным образом отличает жидкое и газообразное состояния. В газообразном состоянии структурные единицы (молекулы) находятся преимущественно в обособленном состоянии. Поэтому в случае газов, особенно разреженных, наиболее характерным является свободное вращение и свободное движение в ячеистом пространстве (поступательное движение). Для реализации поступательного движения требуется свободный объём, существенно больший, чем для осуществления вращательного движения.

В связи с этим наиболее характерным свойством систем, в которых реализуется поступательное движение структурных единиц, является сжимаемость. Это свойство наиболее присуще газам, тогда как сжимаемость жидкостей существенно меньше таковой для газов. Кроме того, обсуждение подобных свойств системы не является предметом исследования данной главы и будет проведено более детально в следующих главах данной работы.

Поскольку вращение в конденсированных средах не может быть абсолютно свободным, хотя и можно допустить возможность симметричных полей, которые влияют минимально на диполи структурных единиц, однако это действие нельзя игнорировать. Поэтому оценим влияние поля соседних частиц на смещение области частот одномолекулярных структурных единиц.

Используем соотношение (2.83) для оценки величины потенциальной энергии вращательного движения (B). Как отмечалось, в рассмат-

риваемом случае частицы совершают практически колебательные движения. Наименьшая частота колебательных движений молекулы воды, которая обнаруживается в спектрах комбинационного рассеяния и спектрах неупругого рассеяния нейтронов [251], имеет значение 60 см^{-1} ($1.8 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$) при температурах $2 - 92 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [26; 72].

Выбор моды (частоты), находящейся при температуре плавления в области значения 60 см^{-1} , не является случайным. Важность этой моды, например для расчётов термодинамических свойств воды, в том числе и межмолекулярного взаимодействия [252], подробно обсуждается в работе Н.М. Путинцева [29, с. 100].

Наименьшее значение частоты колебательных движений будем связывать с наибольшим моментом инерции одномолекулярных структурных единиц. Подставим в соотношение (2.83) последнее значение частоты и момент инерции одномолекулярной частицы для вращательного движения относительно оси, проходящей касательно поверхности частицы (формула (2.84) с коэффициентом $K_c = 1,4$). В результате такого расчёта величина потенциального барьера вращательных движений оказывается равной $B = 120 \text{ кДж/моль}$.

С полученным значением величины B могут быть связаны и другие частоты колебательных движений молекул воды. Так, подстановка значений главных моментов инерции молекулы воды (10^{-47} кг/м^3): $I_A = 1,0243$; $I_B = 1,9207$; $I_C = 2,9470$, взятых из справочника [210], и полученного нами значения B в формулу (2.83) даёт значения частот (в см^{-1}) 739, 540 и 436, попадающих в область либрационных колебаний (717, 550, 450) [72] при $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

2.8.4.

ДВИЖЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И РЕЗУЛЬТАТЫ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА СТРУКТУРЫ ВОДЫ

В связи с успешной оценкой трансляционной и либрационных частот колебаний воды представляет интерес выяснить, с какими величинами связано значение потенциального барьера $B = 120 \text{ кДж/моль}$. Учитывая, что частота 60 см^{-1} относится к диапазону температур $2 - 92 \text{ }^{\circ}\text{C}$ [26; 72], положим, что значение 120 кДж/моль сохраняется при температуре $20 - 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Сравним величину B с энтальпией сублимации (50 кДж/моль), как это было сделано в случае исследования разрушающего действия электролитов. Деление первой (120 кДж/моль) на вторую величину (50 кДж/моль) даёт значение 2,4. Физический смысл по-

лученной величины означает, что для того, чтобы молекула могла совершать трансляционные колебания с частотой 60 см^{-1} , необходимо 2,4 молекулы, находящиеся в связанном состоянии (в решетке), перевести в гидрофобное состояние (с полностью разорванными связями). Полученный результат совпадает, например, с числом молекул ($2,4 \pm 0,1$) первого типа (в решетке) в составе первой координационной сферы молекул воды при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, по данным работы Горбатого и Демьянца [28].

2.8.5.

ОСОБЕННОСТИ ДВИЖЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ВЕКТОРНОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТИ

Связь, обнаруженная между особенностями движений структурных единиц жидкости и составом первой координационной сферы молекул воды, явилась толчком к более тщательному анализу имеющихся рентгенодифракционных данных [25; 27; 28].

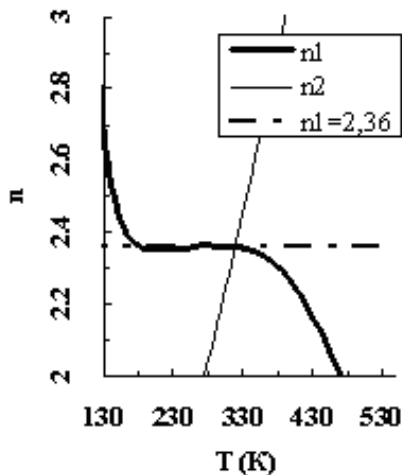


Рис. 2.2. Распределение молекул (n) первой координационной сферы по фракциям первого (n_1) и второго (n_2) типа при температурах T (K) [31; 253]

В результате такого анализа было обнаружено [31; 253], что число молекул первого типа (в решетке) в составе первой координационной сферы молекул воды ($2,4 \pm 0,1$), полученное в работе Горбатого и Демьянца [28], сохраняется в широком интервале температур. Результаты такого анализа представлены на рисунке 2.2.

Из рисунка 2.2 следует, что в широком интервале температур число молекул первого типа ($n_1 = 2.36$) первой координационной сферы воды остается постоянным как в стабильной, так и метастабильной (низкотемпературной) области жидкого состояния воды. Резкое понижение значений (n_1) наблюдается в области температур выше 333 К.

Совпадение температуры перестройки первой координационной сферы воды с температурой разрушения белковых тел может указывать на существенную роль структуры внутренней среды в целом и ее растворителя в температурном ограничении пределов жизнедеятельности живых организмов.

При дальнейшем анализе рентгенодифракционных данных [25; 27; 28] удалось обнаружить [31], что обратная величина числа молекул $n_1 = 2.36$ равна порогу перколяции *по узлам тетраэдрической решетки* (0,43) по таблицам, представленным в работе [84].

Поскольку по определению порога перколяции $P_c = 1/n_1$, где $n_1 = z_1 - 1$; z_1 – координационное число молекул в узлах решетки, то $z_1 = n_1 + 1$. По аналогии $z_2 = n_2 + 1$ – координационное число молекул в положении 2 (в междоузлиях). Координационное число z , таким образом, равно *векторной сумме* координационных чисел z_1 и z_2 , в отличие от экспериментально определяемой арифметической суммы $z = n_1 + n_2$.

Обнаруженный переход от арифметической суммы к геометрической сумме векторов z_1 и z_2 [31] открыл пути к векторному описанию структуры жидкости на основе *векторного треугольника*, построенного с использованием трёх векторов z , z_1 , z_2 .

2.9.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБНАРУЖЕНИЕ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

2.9.1.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВЕЩЕСТВА

Диэлектрическая проницаемость вещества ϵ есть физическая величина, численно равная отношению электрической ёмкости конденсатора при наличии (C) и отсутствии (C_0) в нём вещества $\epsilon = C / C_0$.

Диэлектрическая проницаемость вещества может зависеть от частоты переменного электромагнитного поля, поэтому в общем случае может быть представлена в комплексном виде:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot \varepsilon'', \quad (2.88)$$

где ε' и ε'' – действительная и мнимая части; $i = (-1)^{1/2}$.

Величина ε^* может быть представлена также в зависимости от электрической проводимости u и циклической частоты ($\omega = 2\pi\nu$):

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i \cdot u / (\varepsilon_0 \cdot \omega), \quad (2.89)$$

где $\varepsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Кл²·Н⁻¹·м⁻².

На рисунке 2.3 приведены примеры температурной зависимости диэлектрической проницаемости при нулевой частоте электромагнитного поля (ЭМП) для сероводорода (H₂S) и воды (H₂O, D₂O).

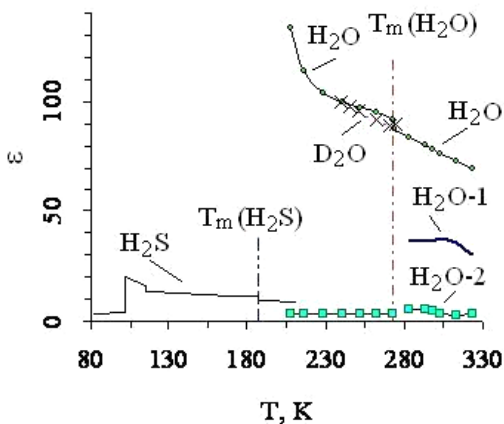


Рис. 2.3. Диэлектрическая проницаемость при нулевой частоте ЭМП ε и её высокочастотные разновидности ε_∞ (1, 2), по данным [255-259] (T_m – температура плавления)

Для сравнения приведены высокочастотные (ε_∞) значения диэлектрической проницаемости (H₂O-1, H₂O-2) как результаты моделирования частотной зависимости значений ε' и ε'' по теории Дебая [254], по данным работ [255-259].

Из рисунка 2.3 следует, что значения ϵ сероводорода по мере увеличения температуры до 102 K сначала слабо, а затем скачком возрастают, после чего уменьшаются. Уменьшение ϵ сопровождается ступенчатыми падениями, которые соответствуют переходу H_2S из одной кристаллической модификации в другую ($\Delta\epsilon = 2,8$), и фазовому переходу первого рода (плавление, $\Delta\epsilon = 1,64$). Особенности температурного хода диэлектрической проницаемости сероводорода связывают с явлениями ориентационного «плавления» – «замораживания» и изменением числа частиц в единице объема [255].

Из приведённых примеров температурного хода ϵ следует, что диэлектрическая проницаемость является структурно чувствительным свойством. Ступенчатое уменьшение диэлектрической проницаемости обнаруживается и в температурном ходе ϵ H_2O . Различия значений ϵ H_2O и ϵ_∞ ($\text{H}_2\text{O}-1$; $\text{H}_2\text{O}-2$) отражают частотную зависимость составляющих диэлектрической проницаемости. Однако из этих данных не следует информация о температурных и частотных вариациях структуры, в частности о характеристике структурных единиц жидкости.

Большей информативностью обладает частотная функция отношения составляющих диэлектрической проницаемости ϵ'' и ϵ' .

Отношение мнимой и действительной частей ϵ''/ϵ' диэлектрической проницаемости называется тангенсом угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), формула для которого может быть представлена также в виде

$$\text{tg}\delta = u / (\epsilon_0 \cdot \epsilon' \cdot \omega). \quad (2.90)$$

Зависимость значений $\text{tg}\delta$ от частоты ν электромагнитного поля называется *диэлектрическим спектром*. В настоящее время накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию взаимодействия электромагнитного поля с диэлектрическими жидкостями [255; 258; 260-274]. Примеры спектров диэлектрических потерь в жидкости приведены на рисунках 2.4 и 2.5 в виде зависимости тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от частоты ν .

Из рисунков 2.4 и 2.5, построенных по данным [189; 225], следует, что в частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь жидкостей можно выделить три области: первая – низкочастотная, в

которой тангенс угла диэлектрических потерь линейно уменьшается с ростом частоты; вторая – область более высоких частот, где $\text{tg}\delta$ возрастает с увеличением частоты; третья – высокочастотная область, в которой тангенс угла диэлектрических потерь снова уменьшается с ростом частоты электромагнитного поля.

Во второй области поглощение электромагнитного излучения значения $\text{tg}\delta$ резко увеличивается и соответственно нарушается закон изменения тангенса угла диэлектрических потерь с частотой, характерный для низкочастотной области.

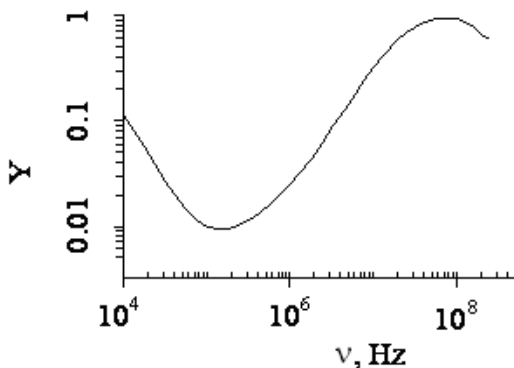


Рис. 2.4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (Y) от частоты (ν , Hz) для бутанола при 25 °С, по данным работ [189; 225]

Поглощение и соответственно излучение электромагнитного поля связаны с колебательными и вращательными движениями частиц жидкости. Резкое увеличение поглощения при изменении частоты можно объяснить только резонансными явлениями, совпадением собственных частот частиц с частотами зондирующего излучения.

Собственные частоты вращательных движений частиц в поле окружающих частиц определяются моментом инерции рассматриваемой частицы и соответственно связаны с числом молекул, входящих в частицу, а также с характеристиками самих молекул. Поэтому спектр

поглощения электромагнитного поля несет информацию о строении частиц жидкости, в том числе и характеристиках структурных единиц жидкости.

2.9.2.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ КАК ФУНКЦИЯ САМОДВИЖЕНИЙ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ

Из рисунка 2.5 следует, что в случае воды первая область – область линейного уменьшения тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты – находится в диапазоне частот ниже $10^7 - 10^8$ Гц (в исследованном диапазоне температур от 1.5 до 85 °С).

Область увеличения тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты находится в диапазоне частот от $10^7 - 10^8$ до $\approx 1.3 \cdot 10^{10}$ Гц, причём максимум величины $\text{tg}\delta$ практически не смещается (несколько смещается в область низких частот) с ростом температуры, тогда как *минимум* рассматриваемой величины монотонно *смещается в область высоких частот*.

Отметим также, что уменьшение тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты в первой области частот является линейным. Более сложная частотная зависимость изотерм рассматриваемой величины наблюдается в области увеличения тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты.

При температуре 1.5 °С высокочастотный *максимум* $\text{tg}\delta$ находится при частоте $1.3 \cdot 10^{10}$ Гц. Сравнивая эту частоту с данными таблицы 2.6, обнаруживаем, что она соответствует *эффективной частоте* свободного вращения одномолекулярной структурной единицы жидкости (соотношения (2.81) и (2.84)). Собственные частоты плоского вращения свободной одномолекулярной частицы, так же как частота её свободного движения в ячеистом пространстве (2.85) и разность частот свободного вращения одномолекулярного квантового ротатора (2.82), (2.84), находятся в более высокочастотной области. Таким образом, представленная на рисунке 2.5 часть изотермы частотной зависимости $\text{tg}\delta$ не включает свободное вращательное и поступательное движения одиночных молекул воды.

Экспериментальное значение величины $\text{tg}\delta$ при частоте $1 \cdot 10^{10}$ Гц равно 1.03, тогда как в соответствии с линейным законом уменьшения рассматриваемой величины с ростом логарифма частоты численное значение $\text{tg}\delta$ должно быть $1.9 \cdot 10^{-6}$. Таким образом, при частоте $1 \cdot 10^{10}$ Гц $\text{tg}\delta$ имеет повышенное (в $5.4 \cdot 10^5$ раз!) значение.

Такое увеличение тангенса угла диэлектрических потерь не может быть отнесено за счёт уменьшения диэлектрической проницаемости ϵ' . Отмеченное резкое увеличение величины $\text{tg}\delta$ можно объяснить только изменением механизма электропроводимости.

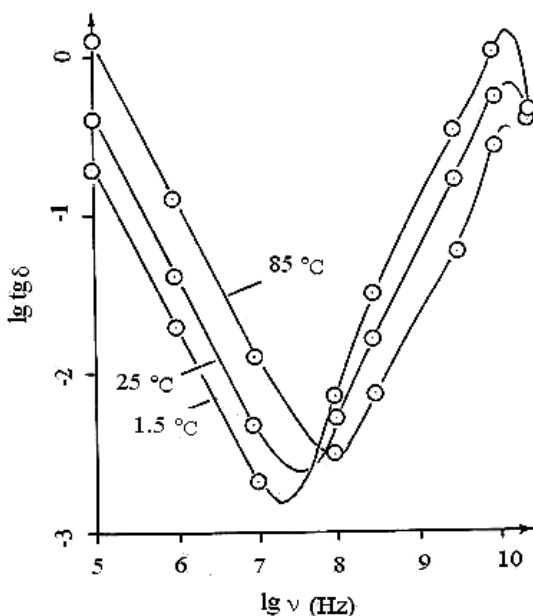


Рис. 2.5. Зависимость логарифма тангенса угла диэлектрических потерь ($\lg(\text{tg}\delta)$) от логарифма частоты ($\lg \nu \text{ (Hz)}$) для воды при различных температурах ($^{\circ}\text{C}$), по данным [189; 225]

При частотах $10^5 - 10^6$ Гц наблюдается нормальное уменьшение величины тангенса угла диэлектрических потерь с ростом частоты. Так, при частоте $1 \cdot 10^5$ Гц $\text{tg}\delta = 0.19$, а при $\nu = 1 \cdot 10^6$ Гц численное значение $\text{tg}\delta$ есть 0.019 – уменьшается ровно в 10 раз. Но при частоте $\nu = 1 \cdot 10^7$ Гц на изотерме 1.5 °C уже наблюдается некоторое отклонение от линейного закона $\text{tg}\delta(\nu)$. При последней частоте имеем $\text{tg}\delta = 0.0020$.

Отклонение, конечно, незначительное, но оно экспериментально обнаруживается. Таким образом, на участке частот, начиная с $\nu = 1 \cdot 10^7$ Гц, наблюдается некоторое увеличение проводимости за счёт *нового механизма* переноса носителей электрических зарядов. В случае прежнего механизма проводимости величина электропроводимости не зависит от частоты, а в новом – резко изменяется с вариацией частоты.

Отметим также, что в случае изотермы $\text{tg}\delta(\nu)$ при 1.5°C в области $\nu = 1 \cdot 10^8$ Гц имеется участок наибольшей крутизны рассматриваемой функции. Этот участок кривой с ростом температуры не исчезает, а смещается в область более высоких частот синхронно со смещением минимума величины $\text{tg}\delta$.

Проанализируем частотную зависимость $\text{tg}\delta(\nu)$ по отдельным изотермам, считая, что в жидкости существуют структурные единицы, движение которых можно рассматривать как с позиций точечной модели, так и позиций равномерно распределённой массы. То есть будем считать, что структурная единица реализует все возможные частоты свободных вращений и вращений в контакте с другими частицами. При этом окажется, что в области низких частот внешнего электромагнитного поля будут проявляться (резонансно) наименьшие собственные частоты, а при высоких частотах – наибольшие собственные частоты структурной единицы, включая частоты квантово-механического ротатора и частоты более высокого порядка, связанные с влиянием слабого электрического поля окружающих частиц.

Плотность жидкости входит в расчётное соотношение в степени 0.4 и в пределах изменения температуры от 0 до 100°C внесёт погрешность не более 1.7 %, поэтому в первом приближении можно пренебречь влиянием её при расчётах числа молекул в структурной единице.

Пренебрегаем также и различием коэффициентов $3.69 \cdot 10^9$ Гц (табл. 2.6) модели распределённой массы и $3.78 \cdot 10^9$ Гц в модели сосредоточенной массы структурной единицы, используя среднее значение $\nu_{\text{ср}} = 3.7 \cdot 10^9$ Гц.

Таким образом, выражение (2.87) для оценки числа молекул в структурной единице воды в жидком состоянии при температурах до 100°C в области низких частот может быть представлено в виде

$$g_{\text{ср}} = (3.7 \cdot 10^9 / \nu_{\text{эксп}})^{3/5}, \quad (2.91)$$

где $\nu_{\text{эксп}}$ – частота вращения структурной единицы в Гц.

Проведём анализ изотерм при температуре 1.5°C : экспериментально обнаруженное изменение характера частотной зависимости

тангенса угла диэлектрических потерь, как уже отмечалось, соответствует частоте $\nu \approx 1 \cdot 10^7$ Гц. Расчёт по формуле (2.91) даёт значение $g_{\max} = 35$. Это значение, по-видимому, следует считать наибольшим при температуре 1.5 °С. Поскольку полученное значение небольшое, то, учитывая флуктуации [229, с. 373],

$$g = g_{\text{ср}} \pm (g_{\text{ср}})^{1/2}. \quad (2.92)$$

Оценим $g_{\text{ср}}$, считая, что полученное значение 35 равно сумме $(g_{\text{ср}} + (g_{\text{ср}})^{1/2})$. Находим, что число молекул в структурной единице воды при температуре 1.5 °С составляет $g_{\text{ср}} = 29.6 \pm 5.4$, т. е. значение $g_{\text{ср}}$ лежит в пределах от 24.2 до 35. Минимум функции $\text{tg}\delta(\nu)$ при температуре 1.5 °С находятся при частоте $1.85 \cdot 10^7$ Гц, что соответствует примерно наименьшему значению числа молекул в структурной единице (24.2), полученному по формуле (2.91). То есть эффективные частоты контактных вращений структурных единиц воды при рассматриваемой температуре находится в области низкочастотного крыла вблизи минимума функции $\text{tg}\delta(\nu)$. Эффективные частоты вращений структурной единицы вокруг своей оси также находятся в области минимума $\text{tg}\delta(\nu)$, но преимущественно в более высокочастотной области:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{эф}} &= 1.29 \cdot 10^{10} \cdot g_{\text{ср}}^{-5/3} = 1.29 \cdot 10^{10} \cdot (29.6 \pm 5.4)^{-5/3} = \\ &= (3.44 \div 6.37) \cdot 10^7 \text{ Гц.} \end{aligned}$$

Собственные частоты вращений структурной единицы вокруг оси, проходящей на расстоянии радиуса структурной единицы, также находятся в области минимума функции $\text{tg}\delta(\nu)$:

$$\nu_{\text{соб.}} = 5.4 \cdot 10^9 \cdot g_{\text{ср}}^{-5/3} = (1.44 \div 2.67) \cdot 10^7 \text{ Гц,}$$

причём наименьшие значения находятся в области частот, меньших частоты минимума, а наибольшие значения – в области более высоких по сравнению с таковой для минимума тангенса угла диэлектрических потерь.

Собственные частоты свободного вращения и частоты свободного движения структурной единицы в ячеистом пространстве находятся недалеко от минимума на подъёме значений $\text{tg}\delta(\nu)$ и лежат в пределах $\nu_{\text{св.}} = (5.0 \div 9.3) \cdot 10^7$ Гц.

Разность частот соседних уровней свободного вращения структурной единицы как квантово-механического ротатора находится в области крутого подъёма функции $\text{tg}\delta(\nu)$ и лежит в пределах $\nu_{\text{кв.}} = 1.0 \cdot 10^8 \div 1.87 \cdot 10^8$ Гц.

При дальнейшем увеличении частоты крутизна изотермы частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь несколько уменьшается. Падение крутизны продолжается до частоты $\approx 3 \cdot 10^9$ Гц, после чего вновь начинающееся увеличение её переходит в максимум функции $\text{tg}\delta(\nu)$ при частоте $1.29 \cdot 10^{10}$ Гц, который мы связываем, как уже отмечалось, с вращательным движением одномолекулярных фрагментов структурной единицы. Оценим наименьшую частоту, при которой должны начинать проявляться вращения одномолекулярных фрагментов структурной единицы: численное значение фрагмента флуктуирует от 0 до 2, так как $g = g_{\text{ср}} \pm (g_{\text{ср}})^{1/2} = 1 \pm 1 = 0 \div 2$. Преобразованием соотношения (91) получим формулу для частоты (эффетивной) контактных движений частицы:

$$\nu_{\text{эксп}} = 3.7 \cdot 10^9 g^{-5/3}, = 3.7 \cdot 10^9 2^{-5/3} = 1.17 \cdot 10^9 \text{ Гц.}$$

Таким образом, частоты свободных движений структурной единицы, содержащей 29.6 ± 5.4 молекул, расположены ниже частоты $2 \cdot 10^8$ Гц, а аналогичные частоты её одномолекулярного фрагмента находятся выше частоты $1 \cdot 10^9$ Гц. Как видно, участок частот от $2 \cdot 10^8$ до $1 \cdot 10^9$ Гц не перекрывается свободными движениями структурной единицы и её одномолекулярного фрагмента. Однако чёткого разделения проявлений рассматриваемых частиц в функции $\text{tg}\delta(\nu)$ экспериментально не обнаруживается, что может быть связано с вкладом вращательных движений структурной единицы в поле окружающих частиц.

В работе [132] приводятся подробные расчёты частоты вращения структурной единицы в потенциальном поле с энергией (B), равной $k \cdot T$, и при $B \leq 0.5 \cdot k \cdot T$ в формулах (83) – (85). Из расчётов следует, что высокочастотное крыло минимума функции $\text{tg}\delta(\nu)$ искажено влиянием слабых полей ($B < 0.5 \cdot k \cdot T$) на рассматриваемые частоты движений структурной единицы. Тогда как при энергии поля окружающих частиц от $0.5 \cdot k \cdot T$ до $k \cdot T$ частоты вращений структурной единицы как целого попадают в область максимума поглощения одномолекулярного фрагмента структурной единицы (область частот $9 \cdot 10^9 \div 1.7 \cdot 10^{10}$ Гц). Таким образом, из приведённых результатов следует, что в случае изотермы 1.5°C жидкого состояния воды изменение функции $\text{tg}\delta(\nu)$ во всём диапазоне частот от $1 \cdot 10^7$ Гц до $1.7 \cdot 10^{10}$ Гц связано непосред-

ственно с вращательными движениями структурной единицы, содержащей 29.6 ± 5.4 молекул.

Одним из наиболее важных выводов из анализа изотермы 1.5°C также является то, что по положению (частоте) минимума тангенса угла диэлектрических потерь можно оценить среднее число молекул структурной единицы, так как собственные частоты вращений структурной единицы в контакте с другими частицами находятся в области частоты минимума функции $\text{tg}\delta(\nu)$.

Используем этот вывод для анализа частотной функции диэлектрических потерь воды при других температурах.

Анализ изотермы 85°C .

В области частот $1 \cdot 10^5 \div 1 \cdot 10^6$ Гц величина тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) линейно уменьшается с ростом частоты ν . Этот закон, как и при 1.5°C , нарушается при частоте $1 \cdot 10^7$ Гц. Как отмечалось, это может быть связано с существованием в воде частиц со средним числом молекул около 30. По-видимому, эти частицы являются довольно устойчивыми образованиями и своими резонансными движениями несколько изменяют электропроводимость воды при частоте $1 \cdot 10^7$ Гц и при более высоких частотах. Однако, как следует из рисунка 2.5, заметного изменения характера зависимости функции $\text{tg}\delta$ от частоты в данном случае эти частицы не вызывают. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от частоты при температуре 85°C начинает существенно изменяться лишь при частотах $6.3 \cdot 10^7$ Гц и более высоких, что мы связываем с наличием другой структурной единицы – основной при данной температуре. Структурная единица жидкости при 85°C имеет небольшое число молекул в своём составе, поэтому среднее число молекул флуктуирует в пределах $g = g_{\text{ср}} \pm (g_{\text{ср}})^{1/2}$. При частоте $6.3 \cdot 10^7$ Гц должны начинать проявляться наименьшие частоты контактного движения структурной единицы с числом молекул $g_{\text{max}} = g_{\text{ср}} + (g_{\text{ср}})^{1/2}$. Используя соотношение (2.91) в виде (2.87), находим, что $g_{\text{max}} = 11.2$, а число молекул $g_{\text{ср}} = 8.6 \pm 2.9$. Используя данные таблицы 2.6 и соотношений (2.85) – (2.86), $\nu \cong \nu_1 \cdot g^{-5/3}$, можно найти, что собственные частоты такой структурной единицы лежат в пределах от $6.3 \cdot 10^7$ до $2.1 \cdot 10^9$ Гц и на участке от $1.2 \cdot 10^9$ до $2.1 \cdot 10^9$ Гц накладываются на частоты одномолекулярного фрагмента структурной единицы.

Наибольшие изменения плотности частот структурной единицы приходятся на частоту $3.6 \cdot 10^8$ Гц, выше которой наблюдается уменьшение крутизны кривой зависимости диэлектрических потерь от частоты, продолжающееся вплоть до частот вращений одномолекулярного фрагмента структурной единицы. Чёткого разделения проявлений сравниваемых частиц, как и при температуре 1.5 °С, не обнаруживается, что может быть объяснено влиянием потенциальных полей, создаваемых окружающими частицами, на частоты вращений структурной единицы как целого и наложением частот фрагмента на таковые рассматриваемой частицы.

Таким образом, из проведённого анализа следует, что частотные характеристики в случае воды при каждой температуре определяются наличием в жидком состоянии структурных единиц и их одномолекулярного фрагмента. По изложенной методике нами проведена обработка имеющегося в работах [189; 210; 275; 276] экспериментального материала по диэлектрическим спектрам воды. Некоторые из полученных результатов ($g_{\text{тгд}}$) приведены в таблице 2.3.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ. **СИНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ФУНКЦИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ В ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ ЖИВОГО ОРГАНИЗМА**

Воспалительные процессы в организме животного и человека сопровождаются гипертермией. Деструкция белковых тел наблюдается при температурах, которые выше температуры летального исхода животного. В то же время в живом организме содержится более 70 % воды. Целый ряд свойств воды, в том числе термодинамические характеристики фазовых переходов и кинетические свойства, являются функцией температурного коэффициента изменения среднего числа молекул в структурных единицах жидкости. В связи с этим представляет интерес использовать синергетические свойства структурных единиц жидкости при моделировании особенностей процессов гипертермии в живом организме.

3.1. МОЛОЧНАЯ ЖЕЛЕЗА КАК ПРИРОДНЫЙ БИОЛОГИЧЕСКИЙ РЕАКТОР

Для моделирования проявлений температурной функции структурных единиц жидкости в процессах ионного обмена клеток в условиях естественных биологических реакторов выбрана молочная железа продуктивных коров, продуктом жизнедеятельности которой является молоко, доступное для экспериментальных исследований. Состав и свойства свежего молока связаны с состоянием молочной железы, поэтому анализ молока широко используется для диагностических целей.

В этиологии маститов у коров и развитии желудочно-кишечных заболеваний у новорождённых телят важное место принадлежит инфекционному фактору. Согласно данным Урбана с сотрудниками [277], молозиво матерей, больных маститом или имеющих скрытый мастит, становится причиной дисбактериоза в желудочно-кишечном тракте молодняка с последующим развитием тяжёлых, в том числе

токсичных, форм диспепсий. Одним из основных вопросов в системе борьбы с маститом у продуктивных коров является ранняя его диагностика. От своевременного и правильно поставленного диагноза зависит эффективность проводимых лечебных и профилактических мероприятий. В связи с этим любые методы, позволяющие контролировать качество молока, представляются важными в деле профилактики заболеваний не только потомков доноров молока, но и других потребителей молочных продуктов, включая и человека.

Информативность и надёжность методик и приборов ранней диагностики заболеваний молочной железы определяется их экспериментальным и теоретическим обоснованием [278]. Несмотря на значительное число работ, посвящённых исследованиям заболеваний молочной железы [279-281], при разработке электронных приборов экспресс-диагностики состояняя последней путём безреагентного анализа небольшой пробы молока («ЭЛЕКСАМ») [278] возникла необходимость исследовать состав и свойства молока продуктивных коров в зависимости от степени поражения маститом молочной железы. Анализ и примеры технических решений диагностики мастита на ранней стадии развития подробно рассмотрены в диссертации [278]. Отметим, что при выполнении раздела диссертации, связанного с гипертермией молочной железы, консультативную помощь оказывал доктор медицинских наук, профессор Степанов Григорий Семёнович.

3.2.

КЛАССИФИКАЦИЯ МАСТИТА И ВЫБОР ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.2.1.

ОБЪЕКТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Воспаление железы (мастит) сопровождается гипертермией [282-288]. Пределы изменения температуры тканей общеизвестны, состав жидкостей, омывающих обе стороны мембран клеток железы и сосудистого русла, поддаются строгому контролю, что открывает возможность оценки структурного вклада в изменение электрофизических свойств и ионного состава молока. Проявление структурных особенностей воды в электрофизическом контроле нативных клеток можно обнаружить при исследовании работы клеток молочной железы в зависимости от степени развития мастита.

Мастит классифицируют как клинический, субклинический и латентный. Субклинический и латентный мастит относят к скрытой форме [281-288]. Поскольку мастит – это воспалительный процесс, протекающий в тканях молочной железы, то в клинической форме он должен иметь комплекс местных признаков воспаления (гиперемия (покраснение), припухлость, повышенная температура, болезненность и нарушенные функции) или некоторые из них. Субклинический мастит протекает с неясно выраженными клиническими признаками. Изменения в молочной железе при субклиническом мастите принципиально не отличаются от таковых при клинически выраженном воспалительном процессе. Гистологические изменения (изменения в строении тканей), возникающие при субклинической и клинической форме мастита, отличаются только количественно. «Скрытый мастит» – весьма условное понятие. В настоящее время установлено, что при любой форме мастита ещё до появления клинических симптомов уже происходит изменение качества молока. Причём характер изменений состава и свойств молока, полученного от коров с клинической и субклинической формами мастита, одинаков. Так что, если для установления диагноза достаточно одних клинических исследований, то мастит считается клиническим. Если же необходимо применить ещё и лабораторные методы, то мастит может быть назван субклиническим. К латентному маститу относят такие формы течения болезни, которые, как и при большинстве других болезней, длятся от начала воздействия болезнетворного агента до проявления первых признаков воспаления. Ни одним из существующих методов диагностики выявить его нельзя, за исключением бактериологического исследования вымени, что в производственных условиях сделать практически невозможно, поскольку необходимо исследовать участки паренхимы (специфической ткани молочной железы). Бактериологический анализ молока в данном случае может дать неточный результат, поскольку патогенных микробов находят и в молоке здоровых животных. Поэтому таких коров приравнивают к здоровым животным в связи с отсутствием каких-либо клинических признаков.

Из анализа особенностей протекания воспалительного процесса в молочной железе следует, что для обоснования метода экспресс-диагностики мастита и разработки аппаратуры на его основе необходимо прежде всего исследовать молоко продуктивных коров. Такие исследования могут быть дополнены исследованием молока животных с

клинической формой болезни, а также исследованием состава крови доноров молока и их потомков [281-283; 285-290].

3.2.2.

ОБЪЕКТЫ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В выбранных объектах экспериментальных исследований выделим компоненты, которые используем в структурных исследованиях. К таким компонентам прежде всего отнесём сольватированные (гидратированные) поверхности биологических объектов, мембраны, поры и другие части биологических клеток, структурные образования которых в случае естественных биореакторов в тканях живого организма можно отнести к числу наиболее сложных. Смеси липидов и фосфолипидов в водных системах приобретают структуру бимолекулярного слоя, и значит, вода в какой-то мере определяет структуру клеточных мембран. На участках поверхности мембраны, где располагаются открытые заряженные группы белковых молекул, имеются структурированные слои, состоящие из молекул связанной воды. По своим физическим свойствам эти слои больше напоминают лёд, нежели воду, как мы привыкли себе представлять. Среднее значение вязкости при 300 К, например, для таких жидкокристаллических водных слоев в 39 раз выше, чем для чистой воды [291; 292]. Присутствие такой структурированной воды должно влиять не только на механическую прочность мембраны, но и на её функцию в качестве диффузионного барьера. Полагают, что проницаемость мембраны в известной мере зависит от довольно крупных пор, пронизывающих липидный слой и выстланных структурированной водой таким образом, что в центре поры остаётся узкий канал радиусом около 0.4 нм. При вариациях степени структурированности воды изменяется также диаметр центрального канала пор [291-294].

Результаты исследований [291-294] могут являться существенным обоснованием для включения особенностей гидратации ряда ионов и структурных образований самого растворителя (воды) в число объектов структурных исследований. Для количественных оценок параметров гидратации некоторых ионов [185-186] воспользуемся вискозиметрическими данными [187-193]. Исследование структуры растворителя проведём на основании модели структурных единиц жидкости и теории перколяции [84; 295; 296]. При этом используем разнообразные

экспериментальные данные [170-171; 194-199], сравнивая с результатами других структурных оценок, полученных методами современных моделей [29; 269-271] и моделей 60-х годов [36; 37; 49; 50; 61; 69].

Количественные характеристики параметров гидратации некоторых ионов и структурных образований воды используем для интерпретации результатов экспериментальных исследований и оценок размеров пор в плазматических мембранах в условиях вариаций температуры и состава среды.

3.3.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Анализ существующего в литературе теоретического и экспериментального материала по электрофизическому контролю в естественном биореакторе – молочной железе – показывает, что, несмотря на значительный прогресс в рассматриваемой области исследований, остаются нерешенными многие проблемы. Эти проблемы прежде всего связаны с оценкой вклада воды в информацию, получаемую при электрофизических исследованиях биосистем, содержащих электролиты, белки, биологические клетки и продукты метаболизма, и ролью *структуры воды* в формировании *характеристик пор и мембран* биологических клеток в процессе их жизнедеятельности. Сложность проблемы также связана с некоторыми пробелами количественной теории строения воды в жидком состоянии, необходимой для оценок электрофизических, гидродинамических и других характеристик компонентов исследуемых систем. Актуально также совершенствование методик и устройств электрофизического контроля.

Таким образом, в задачу данного исследования входит:

- Путём *моделирования структуры воды* разработать новые способы количественного описания свойств водной среды и применить результаты моделирования для оценки проявления структурных вкладов воды в электрофизических свойствах и характеристиках ионного обмена с окружающей средой белков, нативных клеток и тканей живого организма;

- Используя разнообразные способы и методики *электрофизических измерений* и других методов изучения получить данные, отражающие закономерные связи электрофизических свойств и ионного обмена с окружающей средой для клеток в естественном биологическом реакторе – тканях живого организма.

3.4.

ВЫБОР МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛОКА

3.4.1.

ОБОСНОВАНИЕ МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛОКА

Ранняя диагностика мастита является одним из основных вопросов в системе борьбы с таким недугом животного. От своевременного и правильно поставленного диагноза зависит эффективность проводимых лечебных и профилактических мероприятий. Прежде чем приступить к обследованию вымени, необходимо собрать анамнестические данные (историю болезни) о животном. После сбора и анализа этих данных проводят общее клиническое обследование. Как отмечалось, изменения в молочной железе начинаются значительно раньше, чем они проявляются клинически, поэтому их можно обнаружить только с применением специальных тестов. Лабораторная диагностика основана на определении физико-химических свойств молока и биохимических изменений секрета молочной железы. Наиболее простыми и доступными тестами, с помощью которых определяют некоторые изменения в молоке, являются быстрые маститные тесты – проба с димастином или мастидином. Их действие основано на выявлении увеличенного количества лейкоцитов и изменений pH молока. Реакцию учитывают по степени образования желеобразного сгустка (при увеличении количества лейкоцитов). Отрицательная реакция – однородная жидкость (-), сомнительная реакция – следы образования желе (\pm), положительная реакция – видимый сгусток (+). Однако отмечено, что интенсивное желеобразование наблюдается в щелочной среде (pH больше 7), тогда как в кислой среде (pH меньше 7) желеобразование может не наблюдаться. Этим объясняется тот факт, что иногда даже при клиническом мастите реакция секрета с димастином или мастидином бывает отрицательной, так как в некоторых случаях показатель pH молока при мастите бывает меньше 7. К лабораторным методам исследования молока и секрета молочной железы также относятся методы, связанные с исследованием осадков, полученных в пробах отстаивания, центрифугирования или путём применения едкого натра, калифорнийский маститный тест – определение уровня соматических (телесных, секреторных) клеток и др. Молоко и секрет вымени исследуют также бактериологически с целью обнаружения в нём патогенных микроорганизмов. Пробы для этих целей отбирают в том случае, если

предварительно была получена положительная реакция с димастином или мастидином и в пробе отстаивания.

К физико-химическим методам относят индикаторные, каталазную пробу, определение хлорсахарного числа, плотности и электропроводимости молока. Индикаторный метод основан на изменении цвета индикатора при тех или иных значениях pH молока. Молоко здоровых коров в среднем периоде лактации имеет слабокислую реакцию (pH 6.3 – 6.9). При заболевании коров маститом реакция молока в большинстве случаев становится щелочной (pH 7.0 и выше) и очень редко – кислой. Кислая реакция бывает также в молоке после отёла, а щелочная – у стародойных коров и находящихся в запуске. Каталазная проба основана на обнаружении повышенного количества каталазы в молоке животного, образующейся в результате болезни, путём расщепления каталазой перекиси водорода с выделением газообразного кислорода. Такая проба в ряде случаев даёт положительные реакции и с молоком здоровых коров (в молозивный период, в конце лактации и в период запуска). Хлорсахарное число – это соотношение хлоридов и лактозы (молочный сахар). При воспалительных процессах в молоке значительно уменьшается количество лактозы, в результате чего снижается осмотическое давление. Диагностическое значение имеет также измерение плотности молока, взятого из отдельных четвертей вымени. Нижней границей нормальной плотности молока принята величина 1027 кг/м³ (возможна и более низкая плотность). При заболевании коров маститом она в большинстве случаев снижается, в среднем составляет 1025 кг/м³. Причиной снижения плотности молока может быть не только заболевание животного, но и неправильное кормление последнего. Поэтому снижение плотности молока может рассматриваться как признак мастита при согласовании этой характеристики с результатами других методов исследования.

В зарубежной литературе преобладают два направления методик, используемых для разработки приборов по диагностике мастита, основанные на электропроводимости молока и по осадку на фильтре.

Некоторые из методик физико-химического (индикаторного) тестирования в настоящее время являются классическими [281-283] в диагностике мастита и получили широкую распространённость из-за их простоты, дешевизны и малого расхода молока на анализы. Несмотря на это, они имеют недостатки, такие как обязательное участие человека в процессе анализа, необходимость приготовления свежих раство-

ров индикаторов и наличия их в процессе анализа, «нетехнологичность» метода, трудности использования его в автоматизированном процессе доения.

Работы, в которых рассматриваются характеристики клеток тканей молочной железы в связи с гидратацией электролитов и метаболитов в молоке, практически отсутствуют. Электропроводимость молока связана с содержанием в нём ионов натрия, калия, кальция, хлора и других химических элементов [282; 285-290]. Такая характеристика молока наиболее удобна при автоматизации и механизации технологии производства, поэтому не случайно во многих странах мира она находит широкое применение при изготовлении устройств по диагностике мастита в последнее время. Несмотря на значительное число работ, посвящённых исследованиям маститов коров, и на широкий круг вопросов, затронутых в них [281-283; 285-290], методика тестирования мастита по электропроводимости не получила достаточного экспериментального и теоретического обоснования. Для разработки приборов, основанных на измерении этого свойства молока, требуется дополнительно исследовать как электропроводимость молока, так и провести параллельное измерение содержания некоторых ионов, от которых преимущественно зависит электропроводимость молока. Параллельно с такими измерениями необходимо провести тестирование молока на мастит с помощью проб с димастинном или мастидинном как наиболее объективных и простых лабораторных методов диагностики мастита. С целью расширения возможностей машинной обработки полученных экспериментальных данных и моделирования физико-химических процессов в клетках молочной железы по мере развития мастита такое комплексное исследование необходимо провести с большей дифференциацией проб на стадии развития мастита.

3.4.2.

ПРОБЛЕМЫ ТЕХНИЧЕСКИХ СРЕДСТВ КОНТРОЛЯ МАСТИТА У КОРОВ

Проблемы технических средств диагностики мастита у животных имеются как в случае производственных измерений, так и при лабораторных исследованиях характеристик молока. Измерительное устройство какого-либо свойства системы (молока) может быть представлено в виде схемы, содержащей первичный преобразователь (датчик) и вторичный преобразователь (измерительный прибор). Проблема вторичных преобразователей в случае лабораторных исследований электропроводимости и ионного состава практически отсутствует, поскольку

могут быть использованы приборы, предназначенные для этих целей. Проблемы вторичных преобразователей возникают при разработке или перепрофилировании приборов для диагностических целей. Они могут быть связаны со съёмом информации с датчиков и вторичных преобразователей, удобством в работе, простотой и точностью отсчёта информации, прочностью, безопасностью, надёжностью, дизайном и другими характеристиками прибора. Проблемы датчиков как при лабораторных, так и при производственных исследованиях свойств молока, а также и в случае средств контроля состояния молочной железы у животных во многом схожи. Одна из главных проблем здесь – точность измерений свойства, положенного в основу метода диагностики. Вторая проблема, не менее важная, – соответствие количественных изменений измеренной характеристики целям диагноза – может быть решена накоплением и обобщением экспериментальных данных.

3.5. ПРОЯВЛЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ НАТИВНЫХ КЛЕТОК В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРТЕРМИИ

3.5.1. АКТИВНОСТЬ КЛЕТОК В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРТЕРМИИ

3.5.1.1. ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ И ГИДРОЛИЗА АТФ

Нативные клетки имеют системы активного транспорта, которые обеспечивают перенос ионов натрия, калия, кальция и водорода через биологические мембраны. Ионы могут диффундировать через мембрану по направлению электрохимического градиента, что приводит к выравниванию этого градиента. В течение жизни клетки поддерживают разность концентраций катионов натрия и калия по обе стороны мембраны за счёт активного транспорта, который получил название калий-натриевого насоса. Энергия, необходимая для этих процессов, берется за счет гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ) [297-300]. Динамика содержания АТФ и соотношения катионов натрия и калия в зависимости от температуры в процессе биосинтеза может нести важную информацию об активности клеток. Активность клеток пивных дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*, например, при фосфорилировании аденозина в процессе гипертермии проходит через максимум как

в случае биосинтеза аденозинтрифосфата, так и в случае – аденозинмонофосфата и аденозиндифосфата [301-303].

3.5.1.2.

ДИНАМИКА ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ И СОСТАВА ЖИДКОСТЕЙ

Различие энергий активации электропроводимостей суспензий клеток, возможно, связано с особенностями трансмембранных процессов переноса ионов через мембраны клеток. Однако такое утверждение требует подтверждения измерениями концентраций электролитов. В случае клеток *микроорганизмов* доступна для таких измерений лишь внеклеточная среда. Для моделирования особенностей ионного обмена в процессе гипертермии более удобны клетки молочной железы. Воспаление железы (мастит) сопровождается гипертермией. Как отмечалось, пределы изменения температуры тканей организма животного общеизвестны и поддаются строгому контролю. Жидкости, омывающие обе стороны мембран клеток железы и сосудистого русла, доступны для исследования состава [282; 283; 279; 280], в отличие от клеток микроорганизмов. В случае молочной железы продуктивных коров состав и свойства продукта жизнедеятельности клеток тканей железы (молока) определяются состоянием железы, её нервной трофики и составом крови [131; 132; 190–193; 235; 236; 240; 304-314]. Такое исследование имеет практическое значение [193; 243]. Остановимся на основных особенностях такого исследования.

3.5.2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

3.5.2.1.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ И ИОННОГО СОСТАВА ЖИДКОСТЕЙ

Электропроводимость проб свежего молока измеряли в термостатных условиях при 293 К на частоте 1 кГц прибором Е8-2, используя устройство [315], в котором электроды соединены каналом на поверхности диэлектрического элемента, опущенного в сосуд (пробирку) с молоком. Параллельно проводили измерение катионного состава молока по методике [305] приборами И-115, И-130, оснащенными электродами типа ЭМ, ЭСЛ и ЭВЛ. Электроды помещались непосредственно в суспензию (суспензионным эффектом пренебрегали). Калибровку приборов проводили с каждым ионоселективным электро-

дом по серии растворов солей известных концентраций. Стадии заболывания контролировали по 5-балльной системе реакцией молока со свежеприготовленным 5 %-ным раствором димастина.

В данной работе представлены результаты таких оценок для электропроводимости и содержания катионов натрия, калия (и кальция) в молоке коров преимущественно черно-пестрой породы.

3.5.2.2.

СТАДИИ РАЗВИТИЯ МАСТИТА В РЕЗУЛЬТАТАХ ИЗМЕРЕНИЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ И ИОННОГО СОСТАВА МОЛОКА

Результаты нескольких серий измерений (232 пробы) обработаны на ПЭВМ и представлены в виде достоверных корреляционных зависимостей электропроводимости молока (u , мСим / м)

$$u = 428 + 40 \cdot B; \quad (3.1)$$

$$C_{Na^+} = 18 + 10 \cdot B; \quad (3.2)$$

$$C_{K^+} = 41 - 2 \cdot B; \quad (3.3)$$

$$C_{Ca^{2+}} = 4 - 0.1 \cdot B, \quad (3.4)$$

достоверных в случае электропроводимости молока (u , мСим / м) и концентраций (C , г-экв/м³) Na^+ и K^+ и недостоверных для Ca^{2+} , где B изменяется от 1 при норме (-) до значения 5 при мастите (++++).

Закономерности (3.1) – (3.4) в целом согласуются с данными [282; 283; 279; 280]. Как следует из формул (3.1) – (3.4), чем хуже (больше) показатель димастиновой пробы (B), отражающий предмаститное и маститное состояние, тем больше электропроводимость молока и концентрация ионов натрия (3.2), тогда как для катионов калия и кальция (формулы (3.3) – (3.4)) эта зависимость обратная, причем для калия она более существенна, чем для кальция.

3.5.2.3.

ВКЛАД ХЛОРИДОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И КАЛЬЦИЯ В ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТЬ МОЛОКА

Для того чтобы убедиться в том, что электропроводимость молока обусловлена преимущественно содержанием соединений, связанных с катионами натрия, калия и кальция, в работах [193; 278] электропроводимость u рассчитывали по содержанию (C) электролитов в среде, используя общеизвестные соотношения [226; 317]:

$$\lambda = \lambda_{\infty} \cdot (1 - a \cdot C^{1/2} + b \cdot C); \quad (3.5)$$

$$C = \sum (C_j); \quad (3.6)$$

$$u = \sum (\lambda_i C_i), \quad (3.7)$$

где λ_∞ , λ – предельные и при концентрации (C) значения эквивалентной электропроводимости ионов (λ_i); a и b – постоянные [227]. При суммировании $\sum(C_i)$ учитывали ионы одного знака, а в случае $\sum(\lambda_i C_i)$ – катионы и анионы. Поправку на изменение вязкости среды с концентрацией суспензии вводили по правилу Вальдена – Писаржевского [226]:

$$\lambda_\infty \eta_c = \text{const}, \quad (3.8)$$

где η_c – вязкость молока (суспензии).

При расчётах по (3.5) – (3.8) использовали экспериментальные значения вязкости молока [193; 304-306] и растворов [131; 132; 235; 236; 240; 241; 314], а также расчётные по общеизвестным формулам Эйнштейна [333, с. 75-91]

$$\eta_{\text{отн}} \approx 1 + 2.5 \cdot C_0; \quad (3.9)$$

$$\eta_{\text{отн}} = (1 + C_0/2)/(1 - C_0)^2, \quad (3.10)$$

где $\eta_{\text{отн}} = \eta_c / \eta_0$, η_0 – относительная вязкость и вязкость растворителя (воды); C_0 – объёмная доля суспензии или растворённого вещества.

Рассматривая в качестве компонентов хлориды натрия, калия и кальция в молоке, учитывая различие вязкостей молока и растворов смеси электролитов, используя также молярные электропроводимости [227], по формулам (3.5) – (3.10) получим значения электропроводимости молока (в мСим/м) 440, 520 и 600 при значениях B , равных 1, 3 и 5 соответственно. Сравнение результатов такого расчёта с данными уравнения (3.1) показывает, что хлориды учтённых уравнениями (3.2) – (3.4) катионов вносят вклад в электропроводимость молока не менее 95 %. Вклад других носителей электрических зарядов находится в пределах погрешностей экспериментов и расчётов.

3.5.3.

ТРАНСМЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ИОНОВ В СВЯЗИ С ГИДРАТАЦИЕЙ ПОР КЛЕТОЧНЫХ МЕМБРАН

3.5.3.1.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТРАНСМЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ИОНОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

Появление катионов K^+ и Na^+ в молоке не является результатом биохимических процессов секреторной деятельности клеток молочной

железы. В условиях гомеостаза ионный состав молока существенно отличается от такового в крови [279], что следует рассматривать как результат высокоэффективного трансмембранного переноса вещества против концентрационного градиента (M) и электрического градиента мембраны (E) [293]. Так что переносу какого-либо иона в поле электрохимического градиента соответствует поток вещества [318]:

$$J = D \cdot M + K \cdot E, \quad (3.11)$$

где D и K – коэффициент диффузии и константа электрического переноса. В случае катионов калия и натрия, например, реализуется эффект «калий-натриевого насоса», обеспечивающего высокие концентрации катионов калия и низкие для натрия в молоке относительно таковых в крови. Как следует из уравнений (3.2) – (3.3), по мере развития мастита (увеличение B) эффективность калий-натриевого насоса снижается. Оценим снижение эффективности такового по формуле [193]:

$$K_i = (C_n - C_{\Pi}) / (C_n - C_K), \quad (3.12)$$

где C_K , C_{Π} и C_n – концентрации иона (i) в крови и в молоке при патологии и норме.

Формула (3.12) даёт понижение эффективности переноса ионов, равное нулю, в норме ($B = 1$ в (3.2) – (3.3)). При патологии (например, при $B = 5$ в (3.2) – (3.3)), используя значения концентраций ионов в крови (в г-экв/м³) $C_{Na^+} = 143.5$ и $C_{K^+} = 5.1$ [282], подстановкой данных из (3.2) – (3.3) в формулу (3.12) получим для натрия $K_{Na^+} = 34.6$ % и $K_{K^+} = 23.6$ % – для калия. Отношение полученных величин равно 1.47. Из результатов проведённой оценки следует, что, несмотря на значительное изменение содержания рассматриваемых ионов в молоке, по мере развития мастита (особенно в случае катионов натрия) эффективность работы калий-натриевого насоса в молочной железе остаётся высокой и снижается в случае Na^+ в 1.5 раза больше, чем в случае катионов калия.

3.5.3.2.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ПЕРЕНОСА В СВЯЗИ С ПРОЦЕССАМИ СОЛЬВАТАЦИИ И ДЕСОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ

В трансмембранном транспорте ионов натрия и калия можно выделить две основные составляющие: активную составляющую, направ-

ленную против электрохимических градиентов, и пассивную, направление которой совпадает с направлением электрохимических градиентов [293; 318].

Первая из них в настоящее время связывается с прохождением катионов через биологические мембраны в виде липидорастворимых комплексов с веществами, называемыми ионофорами, обладающими высокой селективностью к катионам благодаря определённому пространственному расположению функциональных групп [297-300; 307]. В этой составляющей выделяют основные ступени процесса: десольватация катиона, комплексообразование, прохождение через липидные бислои в виде гидрофобной системы на противоположную сторону мембраны, распад комплекса, сольватация иона и изменение конформации ионофора с последующим возвратом его в исходное состояние. Несмотря на то что количественные расчёты изменений рассматриваемой составляющей затруднены [308; 314; 316; 319], можно дать качественную оценку протекающим процессам на этой стадии переноса ионов. Лиганды имеют водородные связи и образуют их с окружающей средой в процессе изменения конформаций. В связи с этим можно ожидать, что понижение эффективности калий-натриевого насоса в процессе развития мастита за счёт снижения роли активной составляющей переноса может быть связано с ион-конформационным взаимодействием в каналах биомембран [319], особенностями изменения структуры растворителя и гидратации ионов в процессе гипертермии железы.

По мере развития мастита оба последних фактора могут существенно проявляться в увеличении роли пассивной составляющей трансмембранного транспорта ионов. Это может быть связано как с увеличением коэффициентов диффузии из-за повышения температуры жидкостей, омывающих обе стороны мембран клеток молочной железы и сосудистого русла, так и с изменением функционального состояния клеток, в результате которого изменяются остальные параметры уравнения (3.12), в процессе гипертермии молочной железы. В связи с отмеченным представляет интерес остановиться на некоторых особенностях структуры воды и сольватации ионов, являющихся важными элементами структуры системы, транспортируемой клетками железы из сосудистого русла через мембраны [320].

3.5.3.3.

НЕЛИНЕЙНЫЙ (КУБИЧЕСКИЙ) ЗАКОН И РАЗМЕРЫ ПОР В СВЯЗИ С ДВИЖЕНИЕМ ИОНОВ ЧЕРЕЗ КЛЕТОЧНУЮ МЕМБРАНУ

При постоянстве активной составляющей понижение эффективности переноса ионов определяется *увеличением пассивной* составляющей. Размеры пор клеточных мембран соизмеримы с размерами гидратированных ионов, поэтому перенос последних через мембрану на стадии пассивного трансмембранного транспорта можно рассматривать как стеснённое движение. В этом случае, используя результаты экспериментального исследования эффективности работы калий-натриевого насоса, обобщённые соотношением (3.12), можно оценить размеры пор клеток. Для описания движения гидратированных ионов в порах можно применить формулу Ловачека [309], в соответствии с которой скорость движения (V) частицы радиусом (r_i) при градиенте давления (dp/dl) зависит от вязкости среды η и зазора между поверхностью частицы и стенкой поры δ :

$$V = -\frac{1}{6\eta} \frac{dp}{dl} \frac{\delta^3}{r_i + \delta}, \quad (3.13)$$

где $r_i + \delta = R$ – радиус пор клеточных мембран.

Следует особо отметить, что при пассивном трансмембранном транспорте (под действием электрохимических градиентов) заряженной частицы в поре мембраны клетки скорость частицы является функцией *третьей степени зазора* δ , имеющегося между частицей и стенкой поры, и обратно пропорциональна радиусу иона при прочих равных условиях (формула (3.13)).

Положим, что интегральная величина электрического градиента близка нулю. Связывая градиент (dp/dl) в формуле (3.13) с осмотическим давлением и переходя к конечным разностям, представленным в зависимости от концентраций иона в крови (C_K) и в молоке в норме (C_n) или патологии (C_n), относительное изменение скорости движения частицы в порах клеточных мембран ($\Delta V/V$) можно представить в виде

$$\Delta V/V \cong \left[\frac{T_n}{T_n} \frac{\Delta n}{\Delta n} \right] \left[\frac{C_K - C_n}{C_K - C_n} \right] \frac{\eta_n}{\eta_n} \frac{R_n}{R_n} \frac{\delta_n^3}{\delta_n^3} - 1. \quad (3.14)$$

Заменяя выделенное в формуле (3.14) первыми скобками на K_1 , вторыми – на K_2 и приравнявая величину K_1 соотношения (3.12) и отнositельное изменение скорости движения иона в поре (3.14) при тех же, получим [193]:

$$R_n \cong r_n + (R_n - r_n) \cdot a^{1/3}; \quad a \cong (1 + K_1) \cdot (\eta_n / \eta_n) \cdot (R_n / R_n) / (K_1 \cdot K_2), \quad (3.15)$$

где R , r , η – радиус поры и иона и вязкость в норме (н) и патологии (п).

Для расчётов радиуса пор по формулам (3.12) и (3.15) необходимы данные по вязкости среды в порах клеточных мембран и радиусы гидратированных катионов натрия и калия. В оценке значений вязкости среды в порах мнения исследователей существенно расходятся. Так, авторы работы [321] находят, что она в 39 раз превосходит вязкость воды при тех же условиях. В формулу (3.15) входит отношение вязкости при температурах нормы и патологии. Отмеченная разность температур не превышает 5 К. Кроме того, можно предположить, что ионы движутся по каналам, в которых сосредоточены частицы среды с наибольшей подвижностью, поэтому в формуле (3.15) используем отношение значений вязкости воды, соответствующих температурам нормы и патологии. Радиусы гидратированных ионов зависят от чисел гидратации. Для ионов калия и натрия приводятся значения чисел гидратации 6 [322], 4 [323], при использовании которых радиусы ионов будут наибольшие. В случае катионов калия такая оценка даёт повышенные значения.

Таблица 3.1

Радиус пор (R , нм) в норме (н) и патологии (п), найденный по формуле (3.15), в зависимости от радиусов катионов (r , нм) и параметра K_1 [213]

№	K_1	$r_{k+(n)}$	$r_{k+(n)}$	$r_{Na+(n)}$	$r_{Na+(n)}$	R_n	R_p	$R_p - R_n$
1	1	0.198	0.198	0.256	0.256	0.354	0.379	0.026
2	1.014	0.198	0.198	0.256	0.256	0.350	0.374	0.024
3	1	0.247	0.253	0.298	0.301	0.416	0.451	0.034
4	1.014	0.247	0.253	0.300	0.301	0.443	0.481	0.038

При расчётах значений радиуса пор, результаты которых представлены в таблице 3.1, полагали, что размеры пор не зависят от характеристик движущихся ионов, в норме (310 К) и в патологии (315 К). В случаях 1 и 2 (см. табл. 3.1) использованы приведённые в работе [293] значения радиусов ионов. Такая оценка даёт значения радиуса пор молочной железы и сосудистого русла 0.35 нм в норме и 0.37 нм в патологии. Первое из них соответствует приведённому в [293] значению 0.35 нм для эритроцитов. Такое же значение приводит Соломон [324]. Авторы работы [321] находят, что радиус пор равен 0.4 нм.

Диапазон возможных значений рассматриваемой величины оценивается от 0.35 до 0.8 нм [293, 324–326]. В случаях 3 и 4 использованы значения радиусов ионов, полученные в работе [236] из анализа вязкости электролитов. Как следует из таблицы 3.1, значения радиусов пор, как и ионов, в этих случаях несколько больше, чем в случаях 1 и 2, и зависят от параметров состояния. Однако и в случаях 3 – 4 полученные результаты относятся к области нижних значений диапазона 0.35 – 0.8 нм.

Увеличение радиуса пор на 0.024 – 0.038 нм в процессе гипертермии железы превышает эффект термического расширения белковой матрицы. Обнаруженное увеличение радиуса пор может быть частично отнесено за счёт некоторого изменения активной составляющей, поскольку предполагалось постоянство последней, а также связано со структурными процессами в системе, в том числе термически индуцированными конфигурационными переходами в белковой матрице [310], разрушением её гидратной оболочки и действием электрических градиентов [311].

В условиях выравнивания концентраций ионов по разные стороны биомембраны (уравнения (3.2) – (3.3), (3.11)) может происходить изменение толщины и диэлектрической проницаемости мембраны [307; 310; 311]. Толщины гидратных оболочек мембран и пор могут быть порядка полученных размеров пор. Так, в случае мицелл толщина гидратной оболочки вместе с полярной частью молекул ПАВ достигает 1.34 – 1.48 нм [327; 328]. Наблюдаемое при мастите уменьшение содержания лактозы и казеина [279; 280; 282; 283] может способствовать разрушению структуры гидратных оболочек [312]. Уменьшение толщины гидратных оболочек может быть связано также с термическим

разрушением структуры воды. Вклад последнего фактора поддается оценке, поэтому оценим его влияние на процессы транспорта катионов натрия и калия.

3.5.4.

ПАРАМЕТРЫ ПОР КЛЕТОК КАК ФУНКЦИЯ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

3.5.4.1.

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПЕРКОЛЯЦИИ В МОДЕЛИРОВАНИИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

В настоящее время структура воды рассматривается с позиций теории перколяции и может быть представлена в виде бесконечного кластера [84; 295; 296], что подтверждается [313]. Теория перколяции (протекания) [295] ставит в общем виде и решает задачу о связности системы водородных связей, лежащей в основе структуры воды [41; 66; 77]. В соответствии с теорией перколяции мономеры жидкости могут находиться в составе бесконечного кластера с непрерывной сеткой водородных связей (I) и в виде свободных мономеров или замкнутых n -меров (II). Доля мономеров в состоянии II (золь-фракция, s) может быть найдена из соотношения [84]:

$$s = (1-p \cdot (1-s^{(z-1)/z}))^z, \quad (3.16)$$

где z – функциональность (т.е. число активных центров или координационное число) мономера; $p = 1-x$ и x – доля занятых (образовавших сильные связи) и незанятых (образовавших слабые связи) активных центров. Доля мономеров в состоянии I («гель-фракция», G) составляет $G = 1-s$ соответственно. Порог перколяции (p_n), равный наименьшему значению p , при котором может образоваться бесконечный кластер, для воды установлен методами молекулярной динамики и Монте-Карло, имеет значение $1/3$ и может быть представлен формулой

$$p_n = 1/(z-1), \quad (3.17)$$

где $z = 4$ [66; 295].

3.5.4.2.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ АСПЕКТЫ ЛОКАЛИЗАЦИИ СЛАБЫХ СВЯЗЕЙ В СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ ЖИДКОСТИ

Жидкая фаза воды по физическим свойствам должна быть отнесена к золям, соответственно величина p равна (или меньше) $1/3$. Однако любые реалистические оценки дают значения p больше $1/3$ [66].

Такое противоречие может быть объяснено особенностями локализации слабых связей в жидком состоянии воды. Достоверные сведения о локализации сильных и слабых связей в воде отсутствуют. Предложено [66], что сильные тетраэдрические связи образуют компактные области (кластеры, глобулы, структурные единицы жидкости), а слабые связи соответствуют более разупорядоченным участкам единой сетки, расположенным на границах между ними. Для установления зависимости между функциональной организацией клеток железы и структурой воды нужно не только качественное, но и *количественное описание структуры*. Чтобы воспользоваться соотношениями теории перколяции [295] для количественных оценок структурных эффектов, конкретизируем предложенную в [66] локализацию слабых связей допущением, что если молекула на поверхности кластера имеет ($z \cdot f$) активных центров, направленных к соседним кластерам, то образует

$$C = z \cdot f \cdot p_n \quad (3.18)$$

сильных связей с другими кластерами и гидратированными дисперсными частицами. В шарообразном кластере, содержащем g мономеров, всего $z \cdot g$ активных центров. Из них $z \cdot f \cdot g^{2/3}$ активных центров направлено к соседним кластерам и гидратированным дисперсным частицам. Величина

$$p_c = f \cdot g^{2/3} \cdot p_n \quad (3.19)$$

фактически является порогом перколяции кластера в целом. Параметр f зависит от числа молекул в кластере [329] и может быть представлен в виде

$$f = (a + b/g)/z; \quad a + b = z, \quad (3.20)$$

где предполагается, что молекулы, расположенные на поверхности кластера, могут иметь a активных центров, направленных в сторону соседних кластеров, и b – во внутреннюю область кластера. От соотношения параметров a и b , которые в общем случае могут принимать значения целых чисел от 0 до z , существенно зависят результаты моделирования структуры системы. Структуру аморфного германия, например, исследовали при значении $a = 2$ [329]. При локализации слабых связей в области поверхности кластера доля слабых связей (x) определяется соотношением

$$x = (n - z \cdot p_c) / (z \cdot g) = (1 - p_n) \cdot f \cdot g^{2/3} / g; \quad n = z \cdot f \cdot g^{2/3}. \quad (3.21)$$

Для оценки температурной зависимости распределения активных центров на поверхности кластера положим, что вода в жидкой фазе является *гелем* [296], в состоянии идеального газа при объёме жидкости – *золем*, а переход гель-золь определяется свободной энергией межмолекулярного взаимодействия (A_s) [252; 330]:

$$A_s = -RT \cdot \ln(s/(1-s)). \quad (3.22)$$

Сравнивая справочные и расчётные значения величины A_s при различных значениях параметра (a), можно получить информацию о некоторых особенностях структуры жидкости.

Все величины в соотношениях (3.16) – (3.22) можно найти при известных значениях средних чисел мономеров (молекул) в кластерах (структурных единицах жидкости) (g).

3.5.4.3.

ДИНАМИКА СТРУКТУРЫ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРТЕРМИИ

Уменьшение толщины гидратных оболочек будем связывать с термическим разрушением и уменьшением размеров структурных единиц воды. Радиус структурных единиц жидкости ($r_g = r \cdot g^3$) существенно зависит от значений параметра g . Для оценки пределов изменения величины g в процессе гипертермии молочной железы воспользуемся соотношениями (2.52) – (2.55), в которых учитываются особенности температурного изменения структуры воды (2.53), размеры структурных единиц (2.54), а также вклады давления (2.55) и межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара (2.56) [194].

В области температур гомеостаза температурная функция величины g существенным образом зависит от структуры воды. В связи с этим в соотношениях (2.52) – (2.55) уточним методику оценки значений межмолекулярного расстояния R_L жидкости. Напомним, что при выводе соотношения (2.53) площадь поверхности гипотетических кластеров, образованных из среды с объёмом равновесной твёрдой фазы при температуре тройной точки, взята в качестве стандарта. Для таких кластеров коэффициент f_1 равен 1. При образовании жидкой фазы воды при температуре тройной точки объём системы уменьшается, при этом объёмы соседних кластеров жидкости перекрываются, что, с

одной стороны, отражает взаимодействие частиц, с другой – приводит к уменьшению площади свободной поверхности кластеров. Скачкообразный переход системы из твёрдой в жидкую фазу в случае воды сопровождается не только уменьшением объёма, но и увеличением среднего межмолекулярного расстояния R_L жидкости [36; 37]. Изменение R_L , в свою очередь, вносит вклад в соотношение площадей поверхностей сравниваемых величин, что отражено в формуле (2.53) отношением межмолекулярных расстояний твёрдой и жидкой фаз.

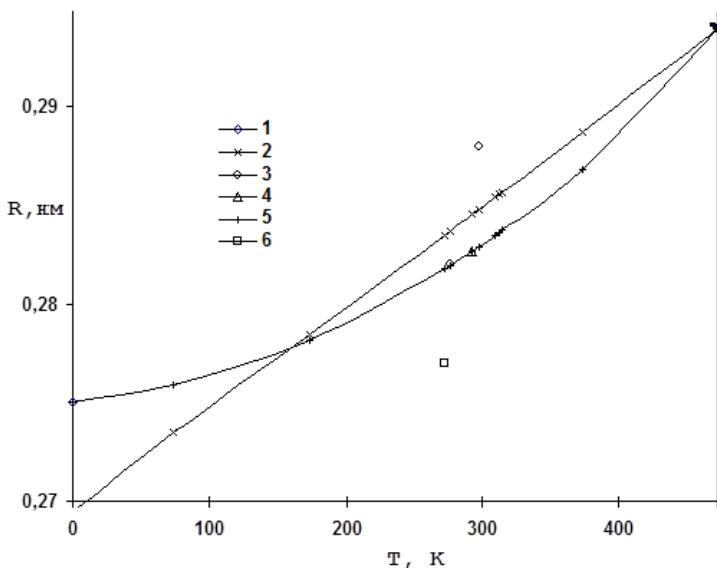


Рис. 3.1. Температурная функция значений межмолекулярного расстояния воды (R , нм), по данным различных авторов: 1, 2 – [270; 332], 3 – [25; 331], 4 – [28], 5 – по формуле (3.24), 6 – [37].

Значения межмолекулярных расстояний в широком интервале температур для аморфного, жидкого и твёрдого состояний воды приведены на рисунке 3.1, среди которых можно выделить полученные из

эксперимента (1, 3, 4, 6) [25; 28; 331] и обобщение экспериментального материала 2 и 5. Прямой линии 2 соответствует уравнение [270; 332]:

$$R_L = 0.2835 + 5.2 \cdot 10^{-5} \cdot (T - 273), \text{ нм.} \quad (3.23)$$

Уравнение (3.23) описывает данные Нартена с сотрудниками [25; 331], но не совпадает с более поздними и наиболее точными данными Горбатого с сотрудниками [28], а также не охватывает данные для аморфного состояния воды при температуре 0 К [270; 332].

Все наиболее надёжные данные по межмолекулярному расстоянию воды описываются соотношением в экспоненциальной форме [278]:

$$R_L = 0.2751 \cdot \exp(2.338 \cdot 10^{-5} \cdot T + 2.373 \cdot 10^{-7} \cdot T^2), \text{ нм.} \quad (3.24)$$

Результаты расчётов различных характеристик структурных единиц воды, полученные на основании соотношений (2.52) – (2.55), (3.16) – (3.22), (3.24) представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.2.

В таблице 3.2 представлены два расчёта, первый из которых проведён с использованием формулы (3.24) для межмолекулярного расстояния. Во втором случае в уравнении (2.52) принимали $K_1 = 1$. При этом формула (2.52) приобретает вид (2.15):

$$g \approx (\sigma V / (r \cdot RT))^3, \quad (3.25)$$

Таблица 3.2

Параметры структурных единиц воды в диапазоне температур от нормы (310 К) до патологии (315 К) [213]

№	T, К	g	a	x	f_1	$1/(f_2 - f_3)$	K_1	r_g , нм
1	310	17.27	1.46	0.103	0.903	0.893	0.9889	0.4983
	313	16.6	1.49	0.107	0.903	0.890	0.9856	0.4922
	315	16.17	1.52	0.110	0.902	0.887	0.9834	0.4881
2	310	16.68	1.43	0.103	0.89	0.89	1	0.493
	313	15.89	1.46	0.107	0.886	0.886	1	0.485
	315	15.37	1.48	0.110	0.883	0.883	1	0.480

Во всех случаях расчётов значения величины R_L находили по уравнению (3.24). Результаты расчётов 1 и 2, как следует из таблицы 3.2, несколько различаются, причём с ростом температуры от состояния

гомеостаза до патологии радиус кластеров (r_g), найденный по формуле (2.12), уменьшается в первом случае на 0.0103 нм, а во втором – на 0.013 нм.

Учёт основных положений теории перколяции в количественном описании поверхностных характеристик структурных единиц жидкости существенно обогащает анализ структуры жидкости. Кроме размеров кластеров при этом можно получить информацию о доле слабых связей (x), а также средние значения чисел активных центров, направленных в сторону соседних частиц (a).

Как следует из таблицы 3.2, в области температур от нормы до патологии параметр a имеет значение около 1,5. Среднее число молекул в кластерах в рассматриваемых условиях равно 17. Полагают [329], что при переходе через значение $g = 17$ структура кластеров в системах с числом активных центров $z = 4$ существенно изменяется. В случае биосистем это может существенным образом проявляться в характере гидратации поверхности клеточных мембран.

Дополнительную информацию по изменению свойств молекул, расположенных на поверхности кластеров, можно получить из исследования характеристик кластеров в зависимости от параметра a . Результаты такого исследования в широком интервале температур представлены на рисунке 3.2, в котором параметр a изменяется от 0 до 4.

Значения свободной энергии Гельмгольца ($A_0 - A_4$) и доли слабых связей ($x_0 - x_4$) рассчитывали, используя соотношения (2.52) – (2.55), (3.16) – (3.22), (3.24). В состоянии структурных единиц жидкости, когда параметр a есть 0, все активные центры поверхностных молекул кластера направлены во внутреннюю область частицы. Поверхностные характеристики таких частиц приближены к классу фуллеренов [334]. Им соответствуют низкие значения доли слабых связей (x_0) и высокие, сравнимые с энтальпией испарения жидкости (H), значения свободной энергии образования золь-фракции (A_0).

Другим крайним случаем является состояние кластера с параметром $a = 4$, когда все активные центры поверхностных молекул частицы направлены в сторону соседних кластеров. Такое состояние характеризуется высокими значениями доли слабых связей в системе (x_4) и низкими значениями свободной энергии образования золь-фракции (A_4). Величина A_4 имеет значение 13 кДж/моль при 273 К, что близко к

значению поляризационной энергии в твёрдой фазе по Полингу (11 кДж/моль) [56; 57]. По мере увеличения параметра a от 0 до 4 уменьшаются как абсолютные значения величины A_i , где $i = 0, 1, 2, 3, 4$, так и разности между значениями соседних величин A_i , причём при температуре тройной точки последние принимают значения в кДж/моль 19.6, 6.0, 3.8 и 2.8 соответственно.

В жидком состоянии воды преимущественно реализуются промежуточные значения рассматриваемых параметров (A, x). В таком случае тройной точке воды соответствует ($a = 1$), а при температурах выше 360 К – ($a \cong 2$). При температуре тройной точки воды разность значений свободной энергии образования золь-фракции ($\Delta A_{12} = A_1 - A_2 \cong 5.9 - 6.0$ кДж/моль), которая соответствует ($a = 1$) и ($a = 2$), практически совпадает с энтальпией плавления льда ($\Delta H_{пл} = 6.01$ кДж/моль).

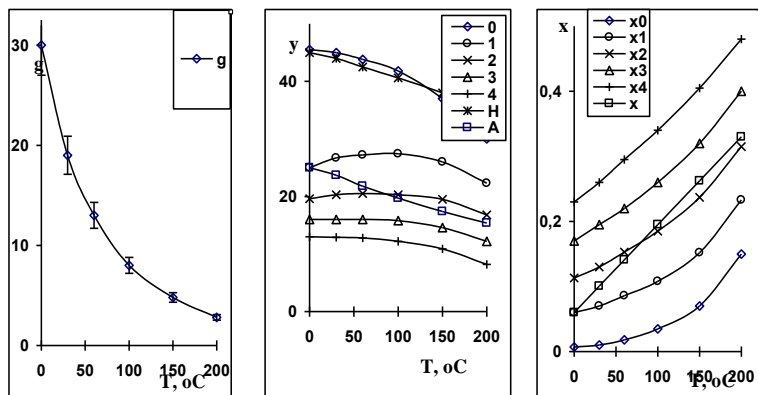


Рис. 3.2. Значения средних чисел молекул в структурных единицах воды (g), свободной энергии (y , кДж/моль) образования золь-фракции (0-4) – (A_0 ; ...; A_4) и межмолекулярного взаимодействия (A), энтальпии испарения (H [214]) и доли слабых связей (x ; x_0 ; ...; x_4) в жидкой фазе воды при температурах (T , °C) в зависимости от чисел сильных внешних связей у поверхностных молекул кластера (0-4) [213]

Примерное равенство $\Delta A_{12} \cong \Delta H_{\text{пл}}$ сохраняется и в интервале температур 273–360 К, причём величина ΔA_{12} , так же как и $\Delta H_{\text{пл}}$, с ростом температуры несколько увеличивается. Полученные результаты моделирования характеристик кластеров воды показывают, что в интервале температур от точки плавления до ≈ 360 К в жидкой фазе воды происходят существенные изменения структуры, которые можно интерпретировать как продолжающееся плавление твёрдой фазы. Такой вывод совпадает с результатами исследования структуры воды, полученными в работе [269], в которой изложена подобная концепция. Совпадение выводов, полученных разными методами, также означает обоснованность изложенной в данной работе методики анализа структуры воды и возможность использования её для интерпретации результатов исследования биосистем.

3.5.4.4.

ВКЛАД СТРУКТУРЫ ВОДЫ В УВЕЛИЧЕНИЕ РАЗМЕРОВ ПОР КЛЕТОК МОЛОЧНОЙ ЖЕЛЕЗЫ В ПРОЦЕССЕ ГИПЕРТЕРМИИ

Как следует из анализа данных таблицы 3.2, диаметр кластера, образованного молекулами воды, при температуре гомеостаза, найденный на основании соотношений (2.52) – (2.55), (3.16) – (3.22), (3.24), достигает 1 нм, согласуется с другими оценками рассматриваемой величины другими методами [192; 193], изложенными в главах 2–3 данной работы. Полученный размер структурной единицы воды совпадает также с толщиной гидратной оболочки некоторых органических ПАВ, найденной на основании работ В.А. Волкова [327; 328]. Увеличение радиуса пор в процессе гипертермии молочной железы составляет 0.024 – 0.038 нм (см. табл. 3.1). При повышении температуры на 5 К диаметр структурной единицы воды уменьшается на 0.020 – 0.026 нм. Сравнение представленных величин показывает, что если связывать толщину гидратной оболочки поры с диаметром структурных единиц воды, то изменение последней составляет существенную часть изменения размеров пор в процессе гипертермии клеток.

Как следует из таблицы 3.2, при температурах, соответствующих гомеостазу (310 К), структурные единицы воды содержат около 17 молекул. Последнее число уменьшается на 1.0–1.3 при повышении температуры на 5 К. Это, как отмечалось, может быть одной из причин увеличения размеров пор, что в большей мере должно способствовать усилению пассивного переноса катионов натрия, чем катионов калия. Существенным является также то, что уменьшение числа мономеров в

кластере ниже 17 может привести к изменению конформации кластера и соответственно структуры системы [329]. Это подтверждается также расчётами свободной энергии образования золь-фракции (A), доли слабых связей в системе (x) (см. рис. 3.2) и величины параметра (a), представленного в таблице 3.2. Величина (A) совпадает с данными [29; 72] при 273 К в случае $a = 1$ и при 358 К, когда $a = 2$. Если предположить, что в области температуры гомеостаза в воде преобладают кластеры с отмеченными значениями параметра a , то при температуре 312 К наблюдается примерное равенство содержаний на поверхности кластеров мономеров с одним и двумя активными центрами, направленными к соседним кластерам. Как следует из таблицы 3.2, при температурах, соответствующих температуре гомеостаза, a действительно варьирует около значения 1.5. В рамках нашей модели увеличение доли «внешних» активных центров в кластерах воды в процессе гипертермии и их вариации под действием компонентов биосистемы может быть связано со способностью частиц среды образовывать сильные связи с молекулами воды и зависимостью добавочного давления в структурных единицах жидкости (формулы (2.11) – (2.12)) от размеров частиц системы. Вариации доли «внешних» активных центров молекул в кластерах могут сопровождаться изменением конформации и других характеристик кластеров, ионофоров и гидратных оболочек, что должно сказываться на активном переносе ионов и на активности клеток.

3.5.5.

НЕКОТОРЫЕ ОБОБЩЕНИЯ И СЛЕДСТВИЯ

Из изложенного в данной главе материала следует обоснованность и перспективность использования электрофизических методов в экспресс-диагностике мастита у продуктивных животных как с целью своевременной профилактики последнего, так и с целью контроля качества молока.

Более обобщающим выводом может быть также то, что закономерности ионного обмена в клетках различной природы, полученные, например, для *Bacillus mucilaginosus* и молочной железы, могут быть связаны с одними и теми же факторами – особенностями структуры воды, гидратацией ионов и пор клеточных мембран. В связи с этим изменения в жизнедеятельности клеток, обнаруженные в процессе гипертермии молочной железы, такие, как повышение роли пассивной составляющей в трансмембранном переносе ионов натрия и калия и

увеличение радиуса канала движения этих ионов в порах мембран, могут иметь общий для биологических клеток характер. Соответственно обнаруженные особенности вариаций клеточных мембран и составляющих трансмембранного переноса могут быть распространены на интактные клетки микроорганизмов и использованы в методах контроля и управления технологическими процессами в биосинтезе.

ГЛАВА ЧЕТВЁРТАЯ.

СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ КАК ДОМИНАНТА ТЕРМОДИНАМИКИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

4.1. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

4.1.1. ФЛУКТУАЦИИ ХАРАКТЕРИСТИК СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ И ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Флуктуации чисел молекул в структурных единицах жидкости характеризуют величину g как синергетическую величину. Успешное решение различных задач, например кристаллизации и особенностей диэлектрических спектров, в рамках модели структурных единиц жидкости даёт основание для установления связи между флуктуациями величины g и другими характеристиками жидкости.

Из статистической физики следует, что учёт атомарной (молекулярной) структуры жидкости приводит к флуктуациям (Δf) функции распределения (f), которые в определенных условиях могут быть представлены в виде зависимости от числа частиц (N_Φ) в объеме (V_Φ) [355]:

$$\Delta f / f \sim N_\Phi^{-1/2}. \quad (4.1)$$

Если в качестве (N_Φ) выбрать значения, совпадающие с числом молекул в структурных единицах жидкости (g), то открываются новые возможности решения задач экстраполяции функций, связанных с параметром g .

4.1.2. ОСОБЕННОСТИ СИНЕРГЕТИКИ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И g ХАРАКТЕРИСТИКИ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Флуктуации числа молекул в кластере (структурной единице жидкости) связаны с изменением числа связей в частице, следствием чего

являются локальные изменения температуры и тепловые потоки. Соотношение, в котором учитываются диссипативные явления, наряду с (4.1) должно содержать *коэффициент теплопроводности* (λ) и скорость распространения энергии по изотермическим молекулярным цепям. По Бриджмену [356], например, энергия распространяется со скоростью звука ($c_{зв}$).

Экспериментальное исследование такой функции в случае чистой воды невозможно. Однако простота строения молекулы воды (атом кислорода, два атома водорода и неподеленные электронные пары) обеспечивает возможность моделирования ситуации с помощью других жидкостей. В качестве таковых могут быть использованы, например, смеси ароматических углеводородов с различным числом атомов углерода (n_C). В случае некоторых из них (бензол, толуол) [357] при постоянном давлении линейно зависит от температуры величина

$$Y(n_C) = c_{зв} / (\lambda \cdot n_C^{1/2}), \quad (4.2)$$

где $c_{зв}$ – скорость звука в жидкости.

Замена чисел атомов углерода (n_C) в (4.2) на число молекул воды в кластере (g) дает формулу, пригодную для апробации:

$$Y = c_{зв} / (\lambda \cdot g^{1/2}). \quad (4.3)$$

Несмотря на эмпирическое происхождение формулы (4.3), она имеет ряд достоинств: учитываются флуктуации функции распределения (4.1) посредством множителя ($g^{-1/2}$), предполагается дифференциация свойств мономеров и связей в интерьере (объеме) и на периферии (поверхности) кластера (структурной единицы), что может быть использовано в доказательстве пригодности кластерной модели для описания жидкого состояния воды. С этой точки зрения формула (4.3) может рассматриваться как критерий кластерной модели жидкости. С другой стороны, формула (4.3) характеризует процесс диссипации энергии по изотермическим молекулярным цепям, может иметь название *линейная диссипативная функция* (ЛДФ) и, в частности, использоваться для анализа особенностей структуры жидкого состояния.

4.1.3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ БАЗИС

В данной работе ЛДФ используется в качестве критерия адекватности модели, в том числе для определения низкотемпературного предела (температуры стеклования, T_g) существования жидкого состояния

воды. Определение температуры T_g в этом случае оказывается теоретически не обоснованным. Требуется термодинамическое подтверждение наличия фазового перехода. Если последний относится к переходам второго рода, то, как известно, в точке перехода первые производные свободной энергии (например, энтропия) претерпевают излом, а вторые производные (теплоемкость) – скачок [358].

Будем преимущественно рассматривать жидкость, стабильную в условиях равновесия с насыщенным паром при температурах выше тройной точки и переохлажденную – в метастабильном состоянии. В таком случае необходимый термодинамический базис включает изобарную (C_p) и изохорную (C_v) теплоемкости, энтальпию (H), энтропию (S), а также следующие величины и соотношения [358]:

$b_1 = dP_{\text{sat}}/dT$ – полная производная давления пара (P_{sat}) по температуре (T);

$a_1 = d \ln V / dT$ – полная производная логарифма молярного объема жидкости (V) по температуре;

$\alpha = a_1 + \beta \cdot b_1$, β – коэффициенты изобарического расширения и изотермической сжимаемости жидкости;

$$C_p = C_v + \alpha^2 \cdot T \cdot V / \beta; \quad (4.4)$$

$$dH/dT = C_v + \alpha^2 \cdot T \cdot V / \beta + (V \cdot b_1) - \alpha \cdot V \cdot T \cdot b_1; \quad (4.5)$$

$$H - H_0 = \int (C_v + \alpha^2 \cdot T \cdot V / \beta + (V \cdot b_1) - \alpha \cdot V \cdot T \cdot b_1) dT; \quad (4.6)$$

$$dS/dT = C_v/T + \alpha^2 \cdot V / \beta + (V \cdot b_1/T) - \alpha \cdot V \cdot b_1; \quad (4.7)$$

$$S - S_0 = \int (C_v/T + \alpha^2 \cdot V / \beta + (V \cdot b_1/T) - \alpha \cdot V \cdot b_1) dT; \quad (4.8)$$

Слагаемые $(V \cdot b_1)$ и $(V \cdot b_1/T)$, взятые в скобки в (4.5) – (4.8), могут быть включены в состав слагаемых C_v и C_v/T соответственно.

4.2.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ КАК ФУНКЦИЯ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ЖИДКОСТИ

В составе изохорной теплоемкости (C_v) выделим конфигурационную (C_c), колебательную (C_{vib}) и инфинитную (C_{inf}) составляющие [335; 336]:

$$C_v = C_{\text{vib}} + C_c + C_{\text{inf}}. \quad (4.9)$$

Наиболее сложными являются задачи оценки конфигурационной (C_c) и инфинитной (C_{inf}) теплоемкости. Несмотря на тривиальность задачи колебательной теплоемкости (C_{vib}), в случае воды в широком интервале температур она также не решена из-за проблемы температурного сдвига частот межмолекулярных колебаний. Количественная оценка конфигурационной (C_c) и колебательной (C_{vib}) составляющих теплоемкости содержит характеристики модели жидкости [31; 194; 195; 335; 336; 338-353].

Отметим, что интерес автора к постановке и решению задач теплоемкости жидкого состояния воды связан в том числе с влиянием профессора Евгения Васильевича Комарова, одного из корифеев физической химии Санкт-Петербурга, ряд работ которого посвящён конфигурационной составляющей термодинамических функций [367; 368]. Согласно Е.В. Комарову, в теплоемкости проявляются все особенности движений частиц жидкости. Классификация составляющих теплоемкости (финитная, конфигурационная, инфинитная [194; 335; 336]) отражает виды движений, которые учитываются в теплоемкости.

Из двух, близких по смыслу понятий, «конфигурация» и «конформация», в номенклатуре теплоемкости выбрано первое, которое отражает наиболее общее «расположение атомов, характеризующее определённый стереоизомер», поскольку второе характеризует лишь «различные расположения атомов, которые могут взаимно превращаться друг в друга *путём вращения* вокруг простых... связей» [369, с. 87-95]. В разбиваемой автором модели «определёнными стереоизомерами» являются структурные единицы жидкости, множество конфигураций которых достигается *конфигурационными* движениями (колебаниями) частиц, составляющих структурную единицу.

4.2.1.

ЭМПИРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ ВОДЫ

Одной из главных отличительных особенностей воды в жидком состоянии является существенное различие значений изохорной (C_v) и колебательной (C_{vib}) теплоемкостей [26]. Конфигурационные составляющие теплоемкостей H_2O и D_2O жидкостей в области температуры тройной точки приблизительно равны половине экспериментальных значений (C_v) [29]. Это обусловлено значительным вкладом конфигурационной (C_c) составляющей в теплоемкость воды [26; 29; 156; 157; 194; 195].

Для установления связи со строением жидкости и интерпретации значений C_c последние находят *по разности* значений изохорной (C_v) и колебательной (C_{vib}) теплоемкостей [26; 29; 156; 157; 194; 195]. Несмотря на эмпирическое происхождение значений (C_c), конфигурационную теплоёмкость используют при оценках компонентов коэффициента теплового расширения α , как в случае H_2O , так и D_2O воды [29]. Разбиение коэффициента α на составляющие обусловлено необходимостью объяснения аномальных свойств воды. В работе [71] коэффициент теплового расширения разделен на две составляющие, одна из которых (α_1) положительная, а вторая (α_2) – всегда отрицательная и уменьшается по абсолютной величине при нагревании. Н.М. Путинцев [29; 366] рассчитывает составляющую (α_2) *из значений конфигурационной теплоёмкости* воды. Конфигурационная теплоёмкость воды в жидком состоянии уменьшается по мере повышения температуры, в то время как конфигурационные составляющие энтальпии и энтропии возрастают с температурой.

В некоторых случаях, например переохлажденной жидкости, когда экспериментальные исследования затруднены, приходится теоретически оценивать значения C_c и соответственно C_v [156, 194; 195]. В широком интервале температур в составе изохорной теплоемкости необходимо также учитывать инфинитную составляющую (C_{inf}), вклад которой в области околоскритических температур достигает 8-9 Дж/(моль·К) [195; 335; 336]. Концепция конфигурационной теплоемкости может быть сформулирована только на основании модели строения жидкости [194]. Например, в области температур ниже 350 К две серии расчетных значений конфигурационной теплоемкости (C_c) D_2O жидкости [156] (модель случайной сетки) отличаются в три и более раз, а значения изобарной теплоемкости (C_p) – понижены относительно экспериментальных [337].

Случаи, когда в одной и той же работе (*random network model* – модель случайной сетки) приводятся расчетные значения теплоемкости воды, различающиеся в три и более раз, можно отнести к отсутствию концепции конфигурационной теплоемкости и неадекватности модели строения жидкого состояния воды.

4.2.2.

ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ ВОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

В рамках развиваемой автором модели структурных единиц жидкости [31; 194; 195; 335; 336; 338-353] основная часть конфигурационной теплоемкости воды (C_{cl}) обусловлена конфигурационными колебаниями (движениями) g принципиально различных молекул структурной единицы, что открывает возможность применения теории перколяции [84; 295] и комбинаторики различных объектов [129] для оценки значений C_{cl} . В нулевом приближении [194] все молекулы структурной единицы рассматриваются как однородные с позиций теории перколяции. Это дает соотношение [194]:

$$C_{cl} = R \cdot G \cdot \ln(g \cdot f_0^p), \quad (4.10)$$

где f_0 – число активных центров молекулы; G , p – гель-фракция и доля занятых активных центров молекулы (рассчитываются по теории перколяции [84; 295]); R – универсальная газовая постоянная.

В случае воды $f_0 = 4$. Формализм расчета значений G , p и g в зависимости от температуры и давления многократно апробирован [31; 194; 195; 335; 336; 338-353], на основании чего удалось выяснить, что в конфигурационной теплоемкости C_c имеется другая составляющая C_{c2} , которую классифицировали как теплоёмкость *тождественных частиц* [354]. Так что формула конфигурационной теплоемкости C_c имеет вид

$$C_c = C_{cl} + C_{c2}, \quad (4.11)$$

где составляющая C_{cl} классифицируется как конфигурационная теплоёмкость *принципиально различных частиц* [194; 354].

Остановимся более подробно на методике и особенностях вывода формулы (4.10) [194].

4.2.3.

ТЕОРИЯ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ В ПРИБЛИЖЕНИИ САМОДВИЖЕНИЙ ПРИНЦИПИАЛЬНО РАЗЛИЧНЫХ ЧАСТИЦ (МОЛЕКУЛ) В СОСТАВЕ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

В работе [194] при выводе формулы (4.10) нами используется модель жидкости, в которой «единый кластер» теории перколяции [84;

295; 359] содержит элементы дискретности – структурные единицы жидкости [213; 338-340]. Структурные единицы (кластеры) воды на линии насыщения жидкости рассматриваются как системы, содержащие в среднем по g принципиально различных частиц (молекул). Изменение числа молекул или связей в структурной единице приводит к изменению конфигураций в системе и вносит вклад (C_{cl}) в конфигурационную составляющую теплоемкости жидкости, который представим в безразмерных единицах $j = C_{cl}/R$, где R – универсальная газовая постоянная. Величина j представляет собой эффективное число степеней свободы конфигурационных колебаний молекулы, связанных с процессами перестройки структурных единиц жидкости [194; 343].

Для вывода соотношений, связывающих конфигурационную составляющую теплоемкости j с числом молекул в структурной единице жидкости g и числом активных центров молекулы f_0 воды, воспользуемся общеизвестными соотношениями теории перколяции [295; 359].

Если единый кластер жидкости может быть представлен состоящим из структурных единиц (частиц), то для каждой частицы можно записать константу связи K_b , содержащую W независимых самоуклоняющихся n -шаговых маршрутов в частице [295; 359]:

$$K_b = (1/n) \cdot \ln(W). \quad (4.12)$$

Положим, что число шагов n совпадает с числом молекул g в частице, число маршрутов W совпадает с числом способов размещения g различных объектов по K нумерованным ячейкам. При температуре 0 К, когда гель-фракция (G) и доля сильных связей (p) совпадают с 1, число ячеек есть

$$K = g \cdot f_0. \quad (4.13)$$

Повышение температуры приводит к уменьшению гель-фракции G и доли сильных связей p . В общем случае величину K представим в виде

$$K = (g \cdot f_0^p)^G. \quad (4.14)$$

Для воды $f_0 = 4$. Другие величины находятся из соотношений:

$$G = 1-s; \quad (4.15)$$

$$p = 1-x; \quad p = (1-s^{1/z})/(1-s^{(z-1)/z}); \quad (4.16)$$

$$K_s = s/(1-s) = \exp(-A_s/(RT)), \quad (4.17)$$

где x – доля слабых связей, доля незанятых (свободных) активных центров молекул; z – функциональность (координационное число) молекул; K_s и A_s – константа равновесия и стандартная свободная энергия перехода «гель-золь».

Имеется несколько способов размещения g различных объектов по K нумерованным ячейкам [129]. В случае размещения g различных частиц в K нумерованных ячеек с *любым числом* частиц в одной ячейке:

$$W = (K^g). \quad (4.18)$$

При подстановке (4.14) – (4.18) и значений $n = g$ в (4.12) получим число независимых маршрутов («число степеней свободы конфигурационных колебаний») молекулы. Полученная величина по своему смыслу совпадает с конфигурационной составляющей теплоемкости, представленной значениями j . Приравнявая величину j значениям K_b , получим

$$j = G \cdot \ln(g \cdot 4^p). \quad (4.19)$$

В альтернативном случае (размещение g различных частиц в K ячеек по не более одной частице в одной ячейке при $(K-g)$ свободных ячеек):

$$j = (1/g) \cdot \ln(K!/(K-g)!). \quad (4.20)$$

При нарушении равенства $n = g$ в формуле (4.19) появляется множитель (g/n) , а в (4.20) – $(1/n)$ вместо $(1/g)$. Такие случаи можно отнести к *фазовым переходам*. В процессе кристаллизации, например, исчезают характерные для жидкого состояния дискретные составляющие единого кластера. В идеальном кристалле пределом величины n является бесконечность [17-18]: формулы (4.19) – (4.20) дают нулевые значения.

Для решения систем уравнений (4.14) – (4.19) и (4.14) – (4.20) необходимы функциональность (z), стандартная свободная энергия перехода гель-золь (A_s) и значения g .

4.2.4.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАЗМЕРОВ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

В данном случае, как и в работах [194; 195], для расчетов параметра g используем уравнения (2.52) – (2.56). Как отмечалось,

в этих соотношениях учитываются особенности температурного изменения структуры H_2O воды (2.53), размеры структурных единиц (2.54), а также вклады давления (2.55) и межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара (2.56) [194].

Напомним, что коэффициент f_1 (2.53) введен для учета взаимодействия структурных единиц. При оценке коэффициента f_1 используется отношение межмолекулярных расстояний жидкой (R_L) и твердой (R_S) фаз. Скачкообразный переход D_2O системы из твердой фазы в жидкое состояние, как и в случае H_2O воды сопровождается не только уменьшением объема, но и увеличением среднего межмолекулярного расстояния. Этот факт может быть обоснованием применения формулы (2.53) в том числе и в случае D_2O жидкости [195].

Для оценки коэффициента f_1 (2.53) требуется температурная функция межмолекулярных расстояний жидкой фазы (R_L). Коэффициент f_2 (2.54) – результат разложения в ряд и дифференцирования (по числу кластеров) факториала ($g!$). Коэффициентом f_3 (2.55) и слагаемым A_G/F (2.56) учитываются вклады давления и межмолекулярного взаимодействия равновесного насыщенного пара [194].

Свободная энергия межмолекулярного взаимодействия равновесного пара A_G находится по разности соответствующих значений идеального газа и пара [252; 330]. В данной работе в случае H_2O воды значения A_G взяты по Путинцеву [29]. В случае D_2O жидкости поправку на «поверхностное натяжение» насыщенного пара (A_G/F) представляли в виде слагаемого [195]:

$$\sigma_{\text{gas}} = (1/F) \cdot (R \cdot T \cdot \ln(R \cdot T / (P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{gas}})) - k_{\sigma} \cdot (R \cdot T - P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{gas}})), \quad (4.21)$$

где постоянную k_{σ} ($k_{\sigma} \cong 1/3$) находили по условию $\sigma + \sigma_{\text{gas}} \geq 0$ при температурах вплоть до критической температуры; F – площадь поверхности молекул жидкости.

4.2.5.

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ (КООРДИНАЦИОННОЕ ЧИСЛО) МОЛЕКУЛ

Значения координационных чисел (z) молекул воды на линии насыщения жидкости при температуре (t , °C) можно оценить по Путинцеву [29; 360]

$$z_1 = 4.28513 + 1.10378 \cdot 10^{-2} t - 1.81627 \cdot 10^{-5} t^2. \quad (4.22)$$

Уравнение (4.22) является результатом обобщения рентгенодифракционных данных [25; 27; 28; 361]. Применимость этого уравнения ограничена температурой от тройной точки до $T \approx 600-610$ К [29]. В области температур, близких к 0 К, формула (4.22) дает $z_1 \cong 0$. Последнее ограничивает применение (4.22) при температурах ниже тройной точки воды. В связи с этим в работе [194] для функциональности получена формула, учитывающая особенности структуры жидкой воды, на основании теории перколяции.

В случае конденсированной фазы воды накопление свободных активных центров молекул по мере усиления теплового движения частиц [43; 362] приводит к увеличению значений функциональности (z). Увеличение концентрации свободных активных центров способствует их рекомбинации, поэтому частная производная dz/dx должна быть обратной функцией доли свободных активных центров (x) молекул жидкости. Интегрирование дифференциального уравнения, представленного в виде

$$dz/dx = C/(a+bx), \quad (4.23)$$

где a, b, C – постоянные величины, дает уравнение

$$z = C \cdot (C_1 + (1/b) \cdot \ln(a+bx)), \quad (4.24)$$

в котором постоянные уравнения (C и C_1) можно найти из равенства $z = C$ при $x = 0$, где $C = 4$ – число активных центров молекулы воды; $C_1 = 1$; $a = 1$.

В уравнении (4.24) величину b будем связывать с образованием и накоплением «дырок» молекулярного размера в жидкости по мере усиления теплового движения частиц. В теории перколяции [295; 359] частицы золя представляют собой отдельные мономеры или замкнутые n -меры. Они не имеют общих связей с единым кластером конденсированной фазы. По этому свойству дырки в жидкости подобны частицам золя. Тепловое движение способствует накоплению таких частиц. При постоянном объеме и отсутствии внешних полей они остаются в конденсированной фазе, поэтому положим

$$b = 1 + s. \quad (4.25)$$

Учет значений постоянных в (4.24) даёт уравнение для расчета функциональности молекул воды в конденсированной фазе [194]:

$$z = 4 \cdot (1 + (1/(1+s)) \cdot \ln(1 + (1+s) \cdot x)). \quad (4.26)$$

4.2.6.

СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ПЕРЕХОДА «ГЕЛЬ-ЗОЛЬ»

Для получения температурной зависимости z на основании системы уравнений (4.15) – (4.17), (4.26) и конфигурационной составляющей теплоемкости (4.15) – (4.20) необходимо моделировать величину стандартной свободной энергии перехода «гель-золь» (A_s), которая связана со свойствами «золя» и свободной энергией межмолекулярного взаимодействия (A). Если в качестве «золя» взять насыщенный пар, то величина A_s может быть равна разности свободных энергий взаимодействия конденсированной (жидкой, A_L) и парообразной (A_G) фаз:

$$A_{s0} = (A_L - A_G). \quad (4.27)$$

В таком варианте модель не учитывает зависимость z от давления, а линия тренда температурной зависимости функциональности при температуре фазового перехода (плавления) не испытывает скачка.

В процессе плавления твердой фазы единый кластер претерпевает качественные изменения. В рамках модели структурных единиц жидкости [213; 278] единый кластер приобретает элементы дискретности. Этот процесс сопровождается возникновением в конденсированной фазе дополнительного давления (2.11) – (2.12) $p_g = \sigma/(r \cdot g^{1/3})$. Вклад этого явления может быть учтен в (4.27) в виде слагаемого $p_g \cdot V$, взятого с отрицательным знаком [71; 252; 330; 358], где V – молярный объем жидкости. В виде слагаемого $(-p \cdot V)$ в уравнении (4.27) может быть учтен также вклад давления (p), избыточного над давлением насыщенного пара. Для ортобарных условий (в равновесии с насыщенным паром) жидкости расчётная формула имеет вид

$$A_s \cong A_L - A_G - p_g \cdot V. \quad (4.28)$$

4.3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ ВОДЫ

4.3.1. ОСОБЕННОСТИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ФУНКЦИИ ЧИСЕЛ МОЛЕКУЛ В СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦАХ И КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ПРИНЦИПИАЛЬНО РАЗЛИЧИМЫХ ЧАСТИЦ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

Конфигурационную теплоемкость C_{c1} ($C_{c1} = R \cdot j$) рассчитывали по формуле (4.19), координационные числа z – по (4.26) при сочетании формул (4.15) – (4.17) и (4.28). Необходимые для расчетов данные взяты из работ [25-29; 211; 212; 214; 232; 361; 370-376].

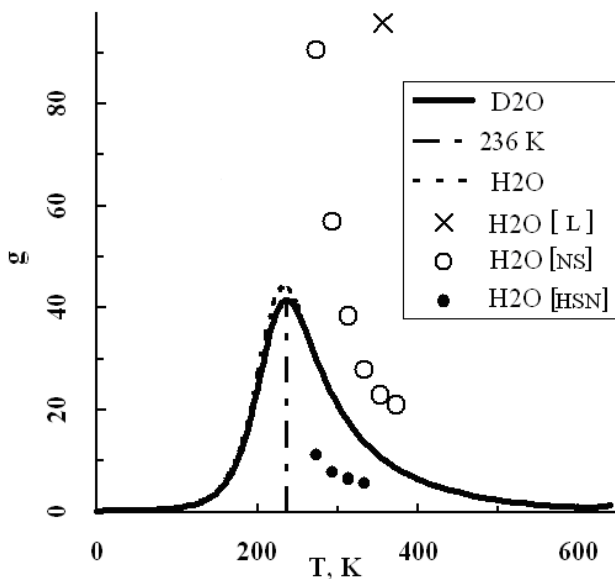


Рис. 4.1. Значения чисел молекул (g) в структурных единицах D_2O и H_2O воды при температурах (T , K), по нашим [194; 195] и литературным L [51]; NS [50]; HSN [224] данным

В случае воды значения z больше числа активных центров молекулы, что ограничивает применение формулы (4.20), поскольку не выполняется условие «не более одной частицы в одной ячейке». Использование (4.27) вместо (4.28) при расчетах величины Cs_1 приводит к увеличению значений последней на 12 % при температурах 600-610 К, где доля конфигурационной составляющей в Cv меньше 10 %.

Значения чисел молекул в структурных единицах жидкости (g) рассчитывали по формулам (2.52) – (2.56) и (3.24) для линии насыщения жидкости при температурах от тройных точек D_2O и H_2O воды до 643- 647 К.

Результаты расчётов значений g , а также полиномиальной аппроксимации и экстраполяции в область температур ниже тройных точек представлены на рисунке 4.1.

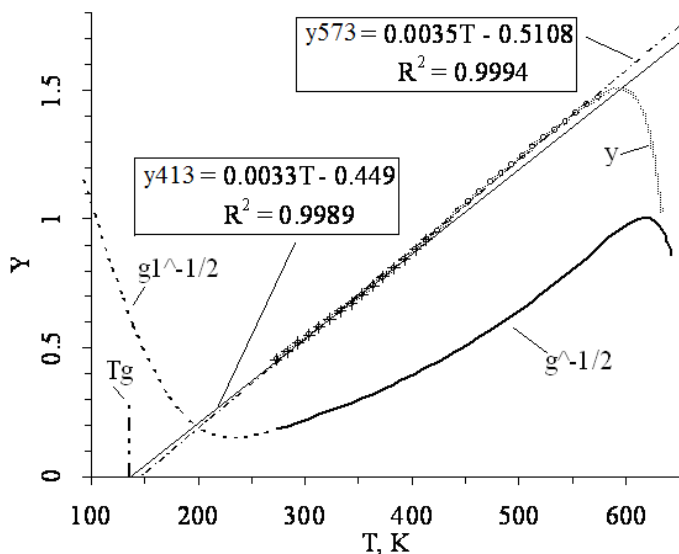


Рис. 4.2. Зависимость значений диссипативной функции Y ($m^2 \cdot K / MJ$) от температуры T (К) для H_2O воды по формуле (4.3): y_{413} , y_{573} – линейная аппроксимация для области температур 273-413 К и 273-573 К; $g^{-1/2}$, $g_1^{-1/2}$ – значения $g^{-1/2}$ по формулам (2.52) – (2.56) и в полиномиальном представлении [194]

Методика экстраполяции значений g в область температур ниже тройных точек демонстрируется на рисунке 4.2, на котором представлена функция $g^{-1/2}(T)$ для области стабильного состояния H_2O жидкости и полиномиальное представление $g_1^{-1/2}(T)$ для области температур метастабильного состояния жидкой фазы воды.

В случае воды при температурах, близких к температуре тройной точки, конфигурационная теплоемкость жидкости и значения g *возрастают при понижении температуры*. В то же время в соответствии с третьим началом термодинамики конфигурационная теплоемкость стремится к нулю по мере того, как температура приближается к 0 К. Следовательно, значение среднего числа молекул в структурной единице воды при температуре 0 К, найденное по формулам (4.12) – (4.19), должно быть равно $g = 1/f_0 = 1/4$. Поэтому температурная функция значений g имеет максимум, который приходится на область температур метастабильного состояния воды.

В эту область температур попадают также экстремальные значения конфигурационной теплоемкости по (4.19) и флуктуаций функции распределения, которые по (4.3) пропорциональны значениям параметра g , взятого в степени $(-1/2)$, $(g^{-1/2})$. В связи с этим исследовали температурные зависимости различных функций параметра g . В случае функции $g^{-1/2}(T)$ наибольшие значения коэффициента корреляции (0.9999996 для 86 точек) соответствуют полиному 13-й степени температуры. Полученную функцию использовали для оценки значений g в низкотемпературной области метастабильного состояния воды. Оказалось, что экстремум функции $g^{-1/2}(T)$ находится в области температур 228-238 К, соответствующих температуре «гомогенной нуклеации» (T_H) [377] и границе «переохлажденного состояния» с областью крайне неустойчивого метастабильного состояния воды («no man's land») [378; 383-385]. Это, в свою очередь, предопределило выбор функции $g^{-1/2}(T)$ для экстраполяции характеристик кластеров воды в область низких температур.

Функция $g^{-1/2}(T)$ (рис. 4.2) в случае H_2O имеет минимум при 233.5 К и максимум при температурах 613-618 К. Значения g , соответствующие этим температурам, равны 44,1 и 1,0 (см. рис. 4.1) [194].

Число молекул (g) в структурных единицах D_2O жидкости имеет максимум (41.6) при 236.2 К и минимум (1,0) при 610 К [195].

Таким образом, представленные в данной работе значения функции $g(T)$ для области низкотемпературного метастабильного состояния

жидкой фазы воды (рис. 4.1 и табл. 4.1) имеют теоретическое обоснование: значения и вид функции $g(T)$ основаны на третьем начале термодинамики, теории флуктуаций функции распределения и теории конфигурационной теплоёмкости воды. Проведённые исследования имеют также прикладное значение для биологии [385], криорезервации эмбрионов, процессов протонизации [386], в том числе в масс-спектрометрии [387].

Имеющиеся в литературе [50; 51; 224] значения чисел молекул в кластерах стабильной H_2O жидкости располагаются по разные стороны (выше и ниже) кривых температурной функции наших значений g , представленных на рисунке 4.1.

Аналогичный вывод следует и в случае сравнения значений конфигурационной теплоёмкости C_{cl} для стабильной H_2O воды (кривая C_{cl} на рисунке 4.3) и значений величины C_c/T (рис. 4.4) с данными работ [26; 29; 156; 157; 360; 364]. Последние по мере повышения температуры от тройной точки до 373-400 К веерообразно расходятся, а наши данные располагаются между ними и плавно уменьшаются при дальнейшем повышении температуры до 613-618 К [194; 336].

В области температур метастабильного состояния воды имеются данные по конфигурационной составляющей теплоемкости аморфной твёрдой воды (d [156], e [364] на рисунке 4.3), которые уменьшаются с ростом температуры. Наши значения C_c , C_{cl} и C_c/T в области метастабильного состояния воды по мере понижения температуры проходят через максимум (при 233 К – C_c и 215 К – C_c/T) и плавно снижаются до нуля при 0 К по линии (C_{cl}), представленной пунктиром на рисунке 4.3.

Таблица 4.1

Значения чисел молекул в структурных единицах H_2O и D_2O воды на линии насыщения жидкости

T, K	$g H_2O$ [194]	$g D_2O$ [195]	T, K	$g H_2O$ [194]	$g D_2O$ [195]	T, K	$g H_2O$ [194]	$g D_2O$ [195]
0	0.25	0.25	240	43.408	41.365	470	3.191	3.177
20	0.277	0.276	250	40.406	39.187	480	2.904	2.875
30	0.297	0.295	260	36.131	35.538	490	2.643	2.604
40	0.324	0.322	270	31.616	31.413	500	2.407	2.359
50	0.361	0.357	280	27.432	27.508	510	2.193	2.140
60	0.410	0.405	290	23.796	23.918	520	21	1.943

70	0.478	0.470	300	20.724	20.888	530	1.828	1.766
80	0.570	0.558	310	18.149	18.314	540	1.673	1.608
90	0.699	0.681	320	15.983	16.120	550	1.535	1.467
100	0.880	0.853	330	14.143	14.243	560	1.411	1.342
110	1.141	1.099	340	12.560	12.628	570	1.300	1.231
120	1.521	1.455	350	11.184	11.230	580	1.202	1.135
130	2.086	1.978	360	9.978	10.015	590	1.118	1.054
140	2.938	2.761	370	8.915	8.953	600	1.052	0.991
150	4.237	3.943	380	7.977	8.022	610	1.015	0.957
160	6.222	5.731	390	7.149	7.203	620	1.033	0.960
170	9.224	8.411	400	6.418	6.480	630	1.173	1.027
180	13.614	12.310	410	5.774	5.838	640	1.702	1.319
190	19.633	17.660	420	5.206	5.267	641	1.812	1.6
200	27.029	24.312	430	4.704	4.756	642	1.942	1.7
210	34.694	31.420	440	4.260	4.297	643	2.097	1.8
220	40.820	37.470	450	3.864	3.884	644	2.286	-
230	43.839	40.976	460	3.510	3.512	646	2.807	-

Энтропия S , рассчитанная по этим данным, и ее конфигурационная составляющая S_c имеют повышенные относительно данных [232; 370; 374-376; 385] значения.

Совпадение наблюдается в том случае, когда для расчета энтропии (S и S_c) используются значения C_c , которые при температурах от 0 до 130-136 К ($T_g = 136$ К на рисунках 4.2 и 4.3) равны нулю и скачкообразно повышаются при 136 К, достигая уровня кривой C_c (на рисунке 4.3).

Температурная зависимость энтропии при температуре T_g испытывает излом. По этим признакам в противной (H_2O) воде при температуре $T_g \cong 136$ К наблюдается фазовый переход второго рода, что совпадает с результатами анализа калориметрических и других исследований [380-382].

4.3.2.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ H_2O ЖИДКОСТИ

Представленные на рисунке 4.3 значения C_c содержат в своём составе (см. формулу 4.11) конфигурационную теплоёмкость *принципиально различных частиц* [194; 354] C_{c1} и *тождественных частиц* [354] C_{c2} . Значения C_c и C_{c2} оценивали путём сравнения полученных

расчётом в рамках модели структурных единиц жидкости изохорной C_v и изобарной C_p теплоёмкости воды с имеющимися в литературе значениями этих величин.

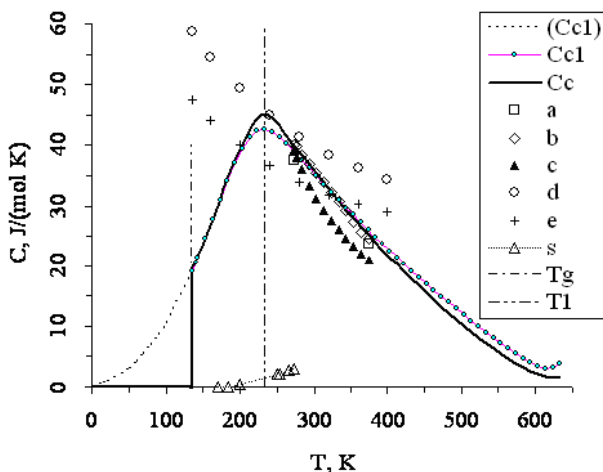


Рис. 4.3. Конфигурационная теплоемкость H_2O воды (C , $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) в зависимости от температуры (T , K), по нашим (C_{cl} , C_c) и литературным (s , a , b , c , d , e) данным для жидкого (C_{cl} , C_c , a [26], b [29; 360], c [157], d [156], e [364]), твердого (s [29]) и аморфного (d , e) состояний: T_g , T_l – температура стеклования воды и максимума C_c [194]

Из рисунка 4.3 следует, что в случае H_2O воды имеется область температур (ниже температуры ≈ 350 K), в которой значения C_c больше значений теплоёмкости принципиально различных частиц C_{cl} , и область температур (выше температуры ≈ 350 K), в которой значения C_c понижены относительно таковых C_{cl} . Следовательно, конфигурационная теплоёмкость тождественных частиц (C_{c2}) в случае H_2O воды в зависимости от температуры может принимать как положительные, так и отрицательные значения.

Различные варианты оценок значений конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц [35; 354] H_2O воды представлены на рисунке 4.5.

Значения C_{c2} нами рассчитывались по формуле $C_{c2} = C_v - C_{vib} - C_{c1} - C_{inf}$, где C_v , C_{vib} , C_{c1} , C_{inf} – изохорная, колебательная, конфигурационная различных частиц и инфинитная теплоёмкости H_2O воды на линии насыщения жидкости, взятые или рассчитанные по данным работ [34; 214; 370].

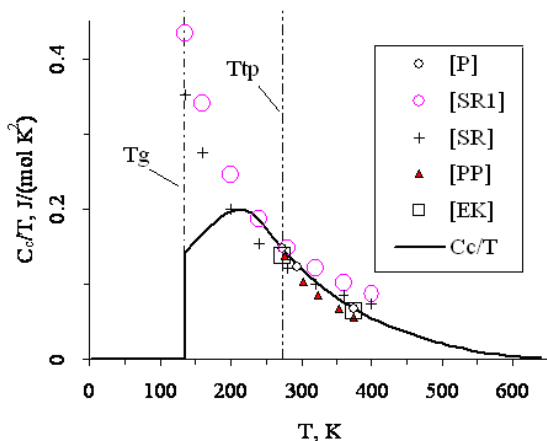


Рис. 4.4. Конфигурационная теплоемкость H_2O воды (C_c/T , $J/(mol \cdot K^2)$) в зависимости от температуры (T , K), по нашим (C_c/T) и литературным (P [29], SR1 [156], SR [364], PP [157], EK [26]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и тройной точки воды

Области температур (235-240 K; 450-600 K) максимальных и минимальных значений функции $C_{c2}(T)$ вполне согласуются с таковыми изохорной теплоёмкости H_2O воды. Однако значения C_{c2} более чувствительны к вариациям параметров состояния по сравнению с изохорной теплоёмкостью. Так, из рисунка 4.5 следует, что в случае одной из кривых функции $C_c(T)$ при температуре тройной точки H_2O воды имеется минимум, а при температуре 285 K находится максимум конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц $C_{c2}(T)$ на линии насыщения жидкости. Оба экстремума слабо выражены на рисунке. Их наличие может быть оспорено, поскольку значения C_{c2} получены по разности больших чисел.

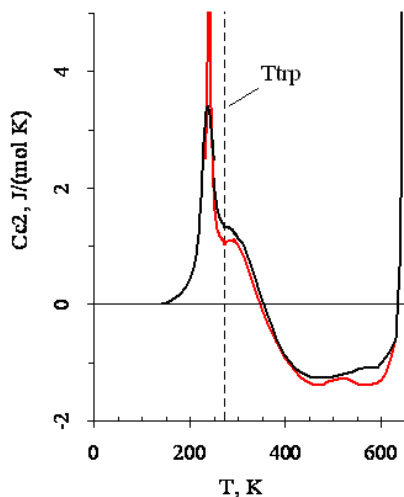


Рис. 4.5. Конфигурационная теплоёмкость тождественных частиц H_2O воды, по данным работ [35; 354]: T_{trp} – температура тройной точки

В пользу существования рассматриваемых экстремумов свидетельствует появление максимума в температурной зависимости изохорной теплоёмкости $C_V(T)$ в условиях повышенных относительно равновесных давлений. Например, максимум $C_V(T)$ в области температуры 285 К обнаруживается в случае изобары 100 МПа [214; 35]. Проявление экстремумов функции $C_{c2}(T)$ на линии насыщения жидкости свидетельствует о том, что функция $C_{c2}(T)$ более чувствительна к изменениям внешних условий, нежели температурная функция изохорной теплоёмкости $C_V(T)$.

4.3.3.

ТЕМПЕРАТУРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВТОРОГО РОДА H_2O ВОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Фазовый переход второго рода происходит при температуре стеклования T_g . По данным [381; 382; 388; 389], $T_g = 124 - 136$ К, причём более вероятно $T_g = 136$ К. По мере понижения температуры ниже температуры стеклования, при которой система (протиевая вода в метастабильном состоянии), напоминающая «мягкий ирис» [388] или «плавленный шербет» [389], переходит в стеклообразное состояние,

конфигурационная теплоёмкость по формулам (4.19) – (4.20) становится равной нулю (рис. 4.3 и 4.4).

4.3.3.1.

ЛИНЕЙНАЯ ДИССИПАТИВНАЯ ФУНКЦИЯ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ H_2O ВОДЫ

Как отмечалось, причина необходимости знания температуры стеклования (T_g) связана с оценками абсолютных значений энтальпии и энтропии воды в метастабильном состоянии. В рамках модели структурных единиц жидкости предпринимались неоднократные попытки определения температуры стеклования [194; 195; 395]. Одним из возможных вариантов является определение (T_g) по температурной зависимости ЛДФ (формула (4.3)).

Кривая температурной зависимости рассчитанных по уравнению (4.3) значений величины Y (см. рис. 4.2) имеет линейный участок протяжённостью в 300 К в области температур от тройной точки до 573 К, который описывается уравнением $Y_{573} = 0.0035 \cdot T - 0.5108$ с коэффициентом корреляции 0.9994.

Факт наличия линейного участка функции $Y(T)$ можно интерпретировать как доказательство применимости развиваемой модели структурных единиц жидкости для количественного описания свойств воды в широком интервале температур. Подтверждается различие свойств межмолекулярных связей в объеме и на поверхности кластеров воды, поскольку в уравнении (4.2), на котором основано (4.3), это различие определено свойствами внутримолекулярных и межмолекулярных связей ароматических углеводородов. Адекватность модели подтверждается также и при более детальном анализе характеристик функции $Y(T)$. Так, уравнение Y_{573} при экстраполяции на значение $Y_{573} = 0$ даёт температуру 146 К, которая практически попадает в диапазон значений температуры стеклования H_2O воды.

Уменьшение температурного диапазона линейного участка и приближение его к температуре тройной точки может повысить точность и надёжность оценки температуры стеклования, поскольку в этой области температур наиболее точно определяются значения параметра g и экспериментальных данных, входящих в формулу (4.3). Для линейного участка функции $Y(T)$ в области температур 273–413 К на рисунке 4.2 приведено уравнение тренда ($Y_{413} = -0.449 + 0.0033 \cdot T$) с коэффициентом корреляции 0.9989. В этом случае экстраполяция на значение $Y_{413} = 0$ даёт температуру стеклования H_2O воды $T_g = 136$ К.

4.3.3.2. КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ H_2O ВОДЫ

Методика определения температуры фазового перехода второго рода по температурной зависимости конфигурационной теплоёмкости в рамках модели структурных единиц жидкости впервые предложена и апробирована в работе [194].

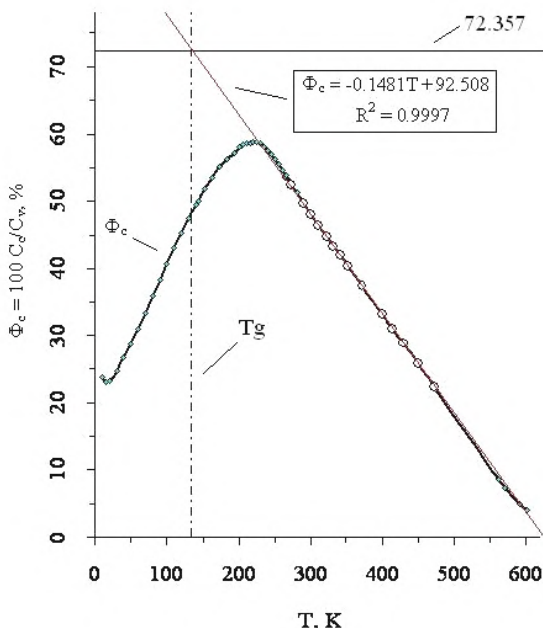


Рис. 4.6. Конфигурационная теплоёмкость H_2O воды в относительных единицах ($\Phi_c = 100 C_c/C_v$, %): T_g – температура фазового перехода второго рода (стеклования); 72.357 – характеристика пентагональной упаковки (%)

Методика заключается в линейной экстраполяции относительных значений конфигурационной теплоёмкости ($\Phi_c = 100 \cdot C_c/C_v$, %) из области температур стабильного состояния H_2O воды в область температур метастабильного (переохлаждённого) состояния до пересечения с

линий, соответствующей характеристике пентагональной упаковки (72.357 %). Последняя величина несколько меньше коэффициента упаковки гранецентрированной кубической структуры и гексагональной структуры с плотной упаковкой (74.048 %) [43, 51]. По мере *понижения* температуры значения величины Φ_c в случае стабильной H_2O жидкости повышаются.

Если предположить, что величина Φ_c характеризует структуру (упаковку) жидкости, то в области существования жидкого и стеклообразного состояний не может быть значений Φ_c , совпадающих с характеристикой структуры твёрдой фазы (74.048%). В то же время «стремление» к предельному значению (72.357 %) может проявляться в температурной зависимости величины Φ_c в области температур стабильного существования H_2O жидкости в виде линейного тренда.

Температурная функция конфигурационной теплоёмкости $\Phi_c(T)$ H_2O жидкости представлена на рисунке 4.6. Значения Φ_c в области температур переохлаждённого состояния находили по формуле $100C_c/(C_c+C_{vib})$. При температурах стабильного состояния жидкости – по формуле ($\Phi_c = 100 \cdot C_c/C_v$, %), где значения изохорной теплоёмкости (C_v) взяты из работы [214].

Из рисунка 4.6 следует, что в области температур правого крыла максимума функции $\Phi_c(T)$ имеется обширный линейный участок, охватывающий практически всю температурную область существования стабильного состояния H_2O жидкости.

Линия тренда ($\Phi_c = 92.508 - 0.1481 \cdot T$ (%), где T – температура, К), построенная по точкам в области температур от температуры тройной точки до 473 К (использованные значения выделены точками большего размера), имеет коэффициент корреляции 0.9997. Линия тренда пересекает уровень характеристики пентагональной упаковки (72.357 %) при температуре 136 К, которая совпадает с наиболее вероятным значением температуры стеклования H_2O воды.

4.3.3.3.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТРОПИИ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ H_2O ВОДЫ

Температурная функция конфигурационной составляющей энтропии S_c , полученная в данной работе, представлена на рисунке 4.7 линией 1.

При температурах от 0 К до температуры фазового перехода второго рода ($T_g = 136$ К) значения S_c остаются равными нулю и лишь в дальнейшем повышаются. Функция $S_c(T)$ испытывает перегиб на

участке между температурами фазовых переходов T_g и $T_{тр}$. По мере повышения температуры выше тройной точки прирост значений энтропии S_c существенно замедляется вплоть до околоскритических температур, при достижении которых функция $S_c(T)$ претерпевает перегиб и резко повышается с температурой в непосредственной близости к критической температуре. Отмеченные особенности функции $S_c(T)$ вполне согласуются с температурным ходом теплоёмкости $C_c(T)$ (рис. 4.3 и 4.5) и особенно с функцией $C_c/T(T)$ (рис. 4.4), интегрированием которой получены значения энтропии S_c .

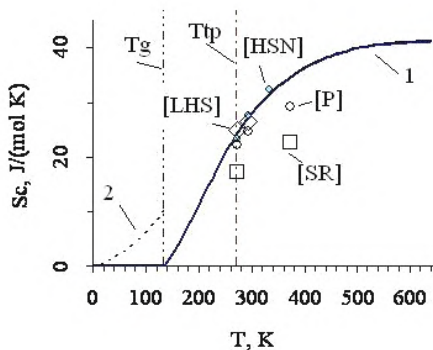


Рис. 4.7. Конфигурационная энтропия H_2O воды на линии насыщения жидкости (S_c , $J/(mol \cdot K)$) в зависимости от температуры (T , K), по нашим (линии 1, 2) и литературным (P [29], SR [379], HSN [224], LHS [396]) данным: T_g , $T_{тр}$ – температура стеклования и температура тройной точки воды

Из рисунка 4.7 следует, что результаты наших оценок конфигурационной составляющей энтропии S_c вполне согласуются с имеющимися в области температур 273–373 К литературными данными [29; 224; 379; 396]. В работе Н.М. Путинцева [29] приведены значения S_c . В работах [224; 396] значения S_c отсутствуют, приведены расчётные значения энтропии жидкости (S) и колебательной составляющей энтропии (S_{vib}), поэтому на рисунке 4.7 приведены значения, полученные по разности этих величин и вычитанием термической составляющей энтропии, полученной нами в данной работе. Отметим также, что в ра-

ботах Скитса и Райса [156; 364] приводятся результаты оценок конфигурационной теплоёмкости для области температур метастабильного состояния воды (см. рис. 4.3 и 4.4), однако значения конфигурационной составляющей энтропии приводятся лишь при температуре тройной точки и температуре кипения при атмосферном давлении [379].

На рисунке 4.7 пунктиром (2) показан ход значений энтропии, соответствующий значениям (C_{c1}) температурного участка $0\text{K}-T_g$ рисунка 4.3. При продолжении пунктирной линии (2) в область температур выше температуры фазового перехода второго рода T_g линия S_c оказывается выше на $10.75 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{K})$ и не согласуется с имеющимися в области температур $273\text{--}373 \text{ K}$ литературными данными для конфигурационной составляющей энтропии. Это является одним из обоснований необходимости учёта скачка теплоёмкости C_c при температуре T_g .

4.3.3.4.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ H_2O ВОДЫ

Температурная функция конфигурационной составляющей энтальпии U_c , полученная в данной работе, представлена на рисунке 4.8 линией (1). Форма кривой $U_c(T)$ во многом повторяет таковую конфигурационной энтропии H_2O на линии насыщения жидкости. При температурах от 0 K до температуры фазового перехода второго рода ($T_g = 136 \text{ K}$) значения U_c остаются равными нулю. При дальнейшем увеличении температуры – повышаются, испытывая перегиб на участке между температурами фазовых переходов T_g и $T_{\text{тр}}$. По мере повышения температуры выше тройной точки прирост значений U_c существенно замедляется, что вполне согласуется с температурным ходом теплоёмкости C_c (рис. 4.3), интегрированием которой получены значения энтропии U_c . Из рисунка 4.8 следует, что результаты наших оценок вполне согласуются с имеющимися в области температур $273\text{--}373 \text{ K}$ данными Н.М. Путинцева [29].

На рисунке 4.8 пунктиром (2) показан ход функции $U_c(T)$, соответствующий значениям (C_{c1}) температурного участка $0\text{K}-T_g$ рисунка 4.3. При продолжении пунктирной линии (2) в область температур выше

температуры фазового перехода второго рода T_g линия $U_c(T)$ оказывается выше на 906 Дж/моль и не согласуется с имеющимися в области температур 273–373 К данными [29].

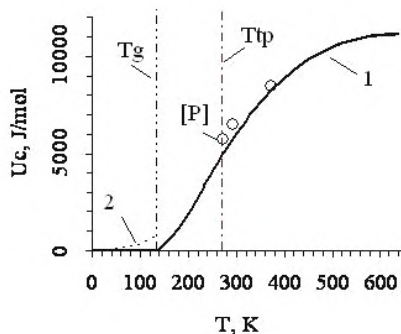


Рис. 4.8. Конфигурационная составляющая энthalпии H_2O воды на линии насыщения жидкости (U_c , Дж/моль) в зависимости от температуры (T , К), по нашим (линии 1, 2) и литературным (P [29]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и температура тройной точки воды

Расчётные значения энthalпии H воды оказываются повышенными на эту величину относительно экспериментальных данных, приведённых в работе [26], что может быть одним из обоснований необходимости учёта скачка теплоёмкости C_c при температуре T_g .

4.3.4.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ В КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ, ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ D_2O ВОДЫ

4.3.4.1.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМОСТИ D_2O ЖИДКОСТИ

На рисунке 4.9 представлены значения конфигурационной теплоёмкости C_{c1} и C_c тяжёлой D_2O воды в сравнении с имеющимися литературными данными [29; 156].

В области переохлажденного состояния D_2O жидкости две серии данных [156] (модель случайной сетки) различаются в три и более раз. T_g – температура фазового перехода второго рода (138.5 К).

В отличие от протиевой воды, в данном случае значения C_{c1} не совпадают с результатами оценок Н.М. Путинцева [29], которые имеются в области стабильного состояния D_2O жидкости. С данными [29] совпадают значения C_c . Значения C_c (формула (4.33)) отличаются от конфигурационной теплоёмкости *принципиально различных частиц* C_{c1} на величину теплоёмкости C_{c2} , которая для D_2O представлена на рисунке 4.10 [354] в сравнении с таковой для H_2O .

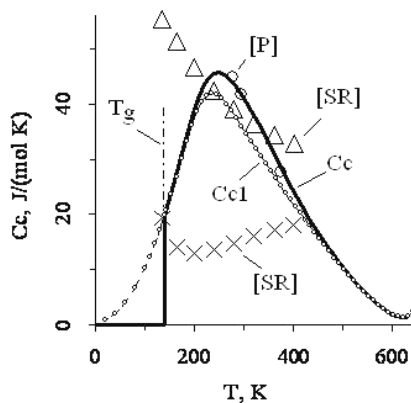


Рис. 4.9. Значения конфигурационной теплоёмкости (C_c , J/(mol·K)) тяжелой (D_2O) воды при температурах (T , K) в сравнении с данными [29] (P) и [156] (SR): C_{c1} – расчёт по формулам (4.12) – (4.21), (4.26), (4.28); C_c – по (4.33) [195]; T_g – температура стеклования

Сравнивая максимальные значения теплоёмкости рисунков 4.9 и 4.10, обнаруживаем, что доля C_{c2} в C_c в случае тяжёлой воды не превышает 15 %. В случае H_2O этот процент ещё меньше. Однако обнаруживается, что величина C_{c2} в случае D_2O жидкости имеет только положительные значения, в отличие от таковой H_2O жидкости, которая имеет как положительные, так и отрицательные значения (рис. 4.5).

Исследованию природы различия теплоёмкости близких по свойствам H_2O и D_2O жидкостей посвящено большое число работ автора [34; 35; 195; 343-354; 391]. Актуальность решения отмеченной проблемы обусловлена различием физиологического действия сравниваемых жидкостей на живой организм.

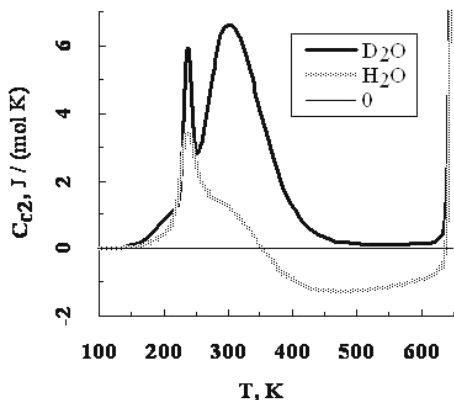


Рис. 4.10. Значения конфигурационной теплоемкости (C_{c2} , $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) тяжелой (D_2O) и легкой (H_2O) воды при температурах (T , K) [354]

Оксид дейтерия D_2O биологически активен. Концентрацию D_2O в водных растворах определяют методами масс-спектрометрии и спектрального анализа. У мышей водные растворы, содержащие 15-20% D_2O , при длительном потреблении вызывают конвульсии, повреждения кожи и некрозы ткани, а растворы, содержащие 30% D_2O , – коматозное и летальное состояние [392]. Повышение концентрации оксида дейтерия в воде от 30 до 75% приводит к снижению коэффициента деления клеток фитопланктона с 12 до 1 [29]. Оксид дейтерия стимулирует запрограммированную гибель клеток, что может быть использовано в лечении злокачественных опухолей [393].

Природа «распорядилась» таким образом, что основные различия в конфигурационной теплоёмкости H_2O и D_2O жидкостей сосредоточены преимущественно в области температуры гомеостаза (310 K). Это следует, например, из рисунка 4.10. Один из максимумов температурной функции C_{c2} тяжёлой воды соответствует именно области температур гомеостаза. Уже в одной из первых работ по исследованию особенностей конфигурационной теплоёмкости D_2O в рамках модели структурных единиц жидкости [343] было установлено, что *при тем-*

температуре гомеостаза в формуле (4.10) в случае D_2O жидкости эффективное число активных центров f_0 равно 10, в отличие от H_2O , в случае которой $f_0 = 4$.

В работе [344] обращено внимание не только на различие конфигурационных теплоемкостей D_2O и H_2O жидкости при температуре гомеостаза, но и на различие температурного хода этих величин.

При температуре гомеостаза численные значения конфигурационной теплоемкости тяжелой воды больше значений теплоемкости H_2O , как в абсолютном, так и в относительном представлении. По мере понижения температуры различие относительных теплоемкостей D_2O и H_2O уменьшается таким образом, что при температуре 265 К значения сравниваемых величин совпадают, а при дальнейшем понижении температуры – меняются местами.

Перехлест значений теплоемкости обусловлен двумя причинами: различием углов наклона линейных аппроксимаций (см. рис. 4.6 и 4.11) и температурным изменением дифференциальных характеристик теплоемкости тяжелой воды. По мере понижения температуры ниже температуры гомеостаза температурный коэффициент по абсолютной величине в случае H_2O несколько возрастает, в то время как в D_2O жидкости заметно снижается. При повышении температуры выше температуры гомеостаза температурный коэффициент по абсолютной величине в случае H_2O практически остаётся постоянным, тогда как в D_2O жидкости – снижается. Это подтверждается также температурной зависимостью абсолютных значений теплоемкости протиевой и дейтериевой воды (рис. 4.3 и 4.9).

Отмеченное непостоянство характера температурной зависимости конфигурационной теплоемкости D_2O может быть одной из причин биологической активности тяжелой воды. Повышенные значения конфигурационной теплоемкости и температурные вариации дифференциальных характеристик этой величины могут быть объяснены высокими, резко изменяющимися с температурой эффективными значениями чисел активных центров тяжелой воды. В условиях особенностей протекания биохимических реакций во внутренней среде организма изменения конфигурационной составляющей теплоемкости *тяжелой воды* могут иметь *непредсказуемый характер*, поскольку как понижение, так и повышение температуры приводит к снижению эффективных значений активных центров молекул D_2O . В то время как в случае H_2O

рост температуры среды приводит к некоторому уменьшению, а понижение температуры к незначительному повышению эффективных значений чисел активных центров конфигурационных колебаний.

Таким образом, в работе [344] обнаружено, что насыщение внутренней среды организма молекулами D_2O приводит к «эффект непредсказуемости процессов»: в условиях гомеостаза, как понижение, так и повышение температуры внутренней среды, приводит к снижению эффективных значений чисел активных центров молекул D_2O . В то время как в случае H_2O рост температуры внутренней среды сопровождается некоторым уменьшением эффективных значений чисел активных центров конфигурационных колебаний.

Остановимся на моделировании [195; 395] обнаруженного различия [343] в рамках модели структурных единиц жидкости и теории перколяции.

В случае D_2O жидкости в конфигурационной теплоемкости проявляются неоднородные с позиций теории перколяции молекулы. Формула (4.10) может быть представлена в виде

$$C_c \approx R \cdot G \cdot \ln(g \cdot f_0^p); f_0 \approx 4 + 6 \cdot (i-4)^2; 4 < i < 5, \quad (4.29)$$

где f_0 – эффективное число активных центров молекулы, проявляющееся в конфигурационных колебаниях; $i \approx C_{vib}/R$ – число степеней свободы колебаний молекулы.

Как отмечалось, в случае D_2O жидкости значения f_0 в области 300 К оказываются в 2,5 раза больше, чем для H_2O . Дальнейшее моделирование связано с классификацией неоднородных с позиций теории перколяции молекул и оценкой вклада последних в теплоемкость D_2O жидкости при различных температурах. Формулы, учитывающие вклад «неоднородных» молекул, имеют вид:

$$C_{cf} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^2 \cdot f_1 \cdot f_2); \quad (4.30)$$

$$C_{cg} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^{4/3}), \quad (4.31)$$

где $k_2 = 2 \cdot p^4$; $x = 1 - p$ – доля свободных активных центров молекулы D_2O жидкости; f_1, f_2 – фракции (доли) молекул типа (1) и (2) первой координатной сферы.

В формулах (4.30) и (4.31) в первом слагаемом (C_{c1}) число активных центров молекулы D_2O , как и в случае H_2O жидкости, равно 4. Вклад неоднородных молекул в конфигурационную теплоемкость учитывается вторыми слагаемыми. В формуле (4.30) разделение моле-

кул воды на типы 1 и 2 основано на результатах рентгенодифракционных исследований воды [25; 27; 394]. В формуле (4.31) молекулы классифицируются по положению в структурной единице жидкости: $g^{2/3}$, $(g^{2/3}/g)$ – число и доля «экстерьерных» («на поверхностях» структурной единицы); g , (g/g) – число и доля интерьерных молекул.

Формулы (4.30) – (4.31) не отражают особенности стремительного роста конфигурационной теплоёмкости при приближении к критической температуре, поэтому в работе [395] в формулы конфигурационной теплоёмкости воды добавлено третье слагаемое

$$C_{c3} = R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln(4 \cdot g). \quad (4.32)$$

При учёте (4.32) формула (4.31) имеет вид

$$C_c = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^{4/3}) + R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln(4 \cdot g). \quad (4.33)$$

Значения конфигурационной теплоёмкости D₂O жидкости по (4.33) представлены на рисунке 4.9 в области температур от 0 К вплоть до околоскритических температур в сравнении с литературными данными. Как отмечалось, две серии данных одной и той же работы [156] (модель случайной сетки) различаются в три и более раз (см. рис. 4.9). Контрастно выглядят результаты расчётов в рамках модели структурных единиц жидкости. Формулы (4.30) и (4.33) в области температуры гомеостаза дают значения конфигурационной теплоёмкости D₂O жидкости, различия которых в масштабе рисунка 4.9 практически не видны (при 310 К по (4.33) $C_c = 39.6$ Дж/(моль·К); по формуле (4.30) $C_{cf} = 40.3$ Дж/(моль·К)), поэтому приведены только результаты расчётов значений C_c , найденные по формуле (4.33).

В формуле (4.33) *все слагаемые* конфигурационной теплоёмкости D₂O представлены *строго в рамках модели структурных единиц жидкости и теории перколяции*, которые соответственно содержат параметр g как характеристику модели; 4 – число активных центров молекулы и p , x , s – параметры теории перколяции.

Полученные по формуле (4.33) значения конфигурационной теплоёмкости D₂O представлены также на рисунке 4.11 в относительных единицах ($\Phi_c = 100 C_c/C_v$, %) в зависимости от температуры (T , К), где значения изохорной теплоёмкости (C_v) при температурах стабильного состояния D₂O жидкости взяты из работы [214].

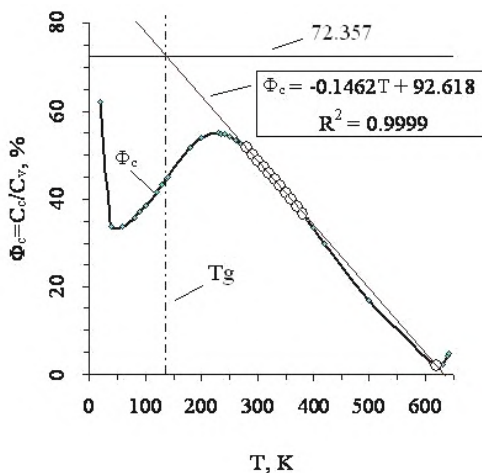


Рис. 4.11. Конфигурационная теплоёмкость D_2O воды в относительных единицах ($\Phi_c = 100 C_c/C_v$, %): T_g – температура фазового перехода второго рода (стеклования); 72.357 – характеристика пентагональной упаковки (%)

Несмотря на существенный вклад в величину C_c слагаемого C_{c2} , температурная функция которого в случае D_2O имеет сложный вид (рис. 4.10), температурная функция Φ_c конфигурационной теплоёмкости D_2O воды (рис. 4.11) во многом повторяет таковую H_2O воды (рис. 4.6). В области температур правого крыла максимума функции $\Phi_c(T)$ D_2O воды обнаруживается линейный участок протяжённостью 100 K, тренд которой ($\Phi_c = -0.1462 \cdot T + 92.618$; $\Phi_c = -0.1461 \cdot T + 92.565$), %, где T – температура, K) пересекает уровень характеристики пентагональной упаковки (72.357 %) при температуре 138.5 K, которая совпадает с наиболее вероятным значением температуры стеклования D_2O воды.

4.3.4.2.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТРОПИИ D_2O ЖИДКОСТИ

Температурная функция конфигурационной составляющей энтропии S_c D_2O жидкости, полученная в данной работе, представлена на рисунке 4.12 линией (1) для температурной области от 0 K до около-критических температур.

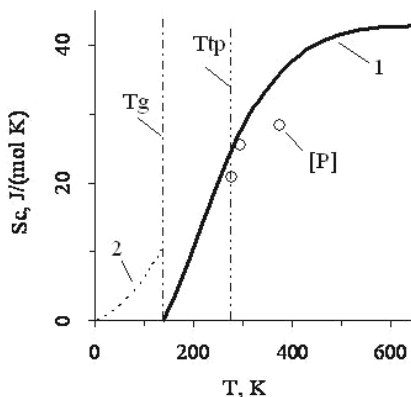


Рис. 4.12. Конфигурационная энтропия D_2O воды на линии насыщения жидкости (S_c , $J/(mol \cdot K)$) в зависимости от температуры (T , K), по нашим (линии 1, 2) и литературным (P [29]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и температура тройной точки D_2O воды

При температурах от 0 К до температуры фазового перехода второго рода ($T_g = 138.5$ К) значения S_c остаются равными нулю и лишь в дальнейшем повышаются. На участке между температурами фазовых переходов T_g и T_{tp} функция $S_c(T)$ испытывает перегиб. По мере дальнейшего повышения температуры выше тройной точки прирост значений энтропии S_c существенно замедляется вплоть до околокритических температур, при которых наблюдается перегиб и подъём функции $S_c(T)$, что вполне согласуется с температурным ходом теплоёмкости $C_c(T)$ (рис. 4.9).

Из рисунка 4.12 следует, что результаты наших оценок S_c вполне согласуются с имеющимися в области температур 273-373 К данными Н.М. Путинцева [29]. Отметим также, что в работе Скитса и Райса [156] приводятся результаты оценок конфигурационной теплоёмкости для области температур метастабильного состояния D_2O воды (см. рис. 4.9), однако значения конфигурационной составляющей энтропии этих авторов в периодических изданиях не обнаруживаются.

Пунктиром (2) на рисунке 4.12 представлены значения энтропии S_c для участка температур от 0 К до T_g . При учёте этих значений кривая (1) должна располагаться выше на 10.67 Дж/(моль·К), удаляясь от имеющихся данных [29].

4.3.4.3.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТАЛЬПИИ D₂O ЖИДКОСТИ

Результаты оценок конфигурационной составляющей энтальпии D₂O жидкости U_c для температурной области от 0 К до околокритических температур представлены на рисунке 4.13 в сравнении с имеющимися данными [29].

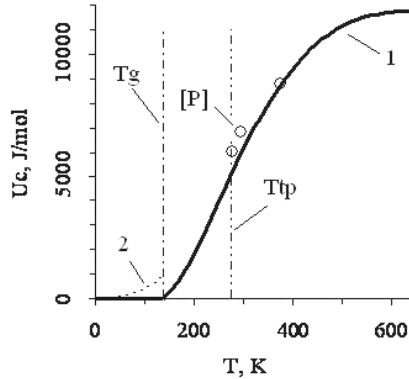


Рис. 4.13. Конфигурационная составляющая энтальпии D₂O воды на линии насыщения жидкости (U_c , J/mol) в зависимости от температуры (T , К), по нашим (линии 1, 2) и литературным (P [29]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и температура тройной точки

Методика представления результатов расчётов величины U_c на рисунке 4.13 полностью повторяет таковую для конфигурационной составляющей энтропии S_c D₂O жидкости (рис. 4.12). Значения U_c , полученные в данной работе, представлены линией (1). Температурный ход функции $U_c(T)$ во многом совпадает с таковым $S_c(T)$. При температурах от 0 К до температуры фазового перехода второго рода T_g (138.5 К) значения U_c остаются равными нулю, испытывают перегиб на участке между температурами фазовых переходов T_g и T_{tp} .

По мере дальнейшего повышения температуры выше тройной точки прирост значений U_c существенно замедляется вплоть до околокритических температур, при которых наблюдается перегиб и подъём функции $U_c(T)$, что вполне согласуется с температурным ходом теплоёмкости C_c (рис. 4.9).

Пунктиром (2) на рисунке 4.13 представлена функция $U_c(T)$ для участка температур от 0 К до T_g . При учёте этих значений кривая (1) должна располагаться выше на 930 Дж/моль, удаляясь от точек совпадения с данными [29].

В связи с практическим значением конфигурационной составляющей теплоёмкости C_c , энтропии S_c и энтальпии U_c D_2O жидкости некоторые из результатов наших оценок этих величин представлены в таблицах (4.8) – (4.13).

4.4. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДЫ

Н.М. Путинцев [29, с. 100] отмечает, что в настоящем при нахождении колебательной составляющей термодинамических функций льда и воды используется только функция Эйнштейна.

Таблица 4.2

Внутримолекулярные и межмолекулярные моды H_2O и D_2O воды

Веще- ство	Темпера- тура $T(K)$	внутримолекуляр- ные моды (см ⁻¹)	межмолекулярные моды (см ⁻¹)	
			либрацион- ные	трансляцион- ные
Жидкость [29, с. 121]				
H ₂ O	273.16	3440; 1640; 3440	717; 550; 450	199; 175; 60
D ₂ O	276.98	2550; 1220; 2550	540; 415; 340	193; 170; 58
Лёд [29, с. 98, 101]				
H ₂ O	273.16		795; 570; 620	214; 154; 65
	25		875; 650; 707	236; 168; 65
D ₂ O	276.98		500; 390; 466	207; 143; 63
	25		680; 470; 546	228; 160; 63

При этом движения молекул и их составляющих атомов разбиваются на независимые трансляционные, либрационные и внутримолекулярные колебания. Данное разделение и отнесение всех видов движений к каждой молекуле в отдельности позволяет считать молекулы

воды не взаимодействующими (взаимодействие учтено заранее) и применять к молекулам в конденсированных фазах теорию теплоемкости идеального газа, разработанную Эйнштейном.

Формулы Эйнштейна для колебательной (C_{vib}) составляющей теплоёмкости [333, с. 134-143, 253-265] в случае одноатомных, двухатомных и многоатомных газов в современной литературе [218, с. 115-116] используются в виде выражения

$$C_{\text{vib}} = R \cdot x^2 \cdot (\exp(x/2) - \exp(-x/2))^{-2}, \quad (4.34)$$

где $x = hv/(k \cdot T)$; $\theta_E = hv/k$ – характеристическая температура Эйнштейна; ν – частота; h , k , R – Планка, Больцмана и универсальная газовая постоянная.

При расчётах теплоёмкости экспериментальный спектр колебаний вещества разбивают на «моды». Для каждой моды применяют формулу (4.34). Полученные результаты суммируют при каждой температуре.

4.4.1.

ФИНИТНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ЖИДКОСТИ

При расчётах колебательной теплоёмкости для протиевой и дейтериевой воды при температурах плавления используются внутри- и межмолекулярные моды (см^{-1}), представленные в таблице 4.2. Особенности взаимодействия частиц учитывают *увеличением* частот колебаний по мере *понижения* температуры.

Более подробная информация о частотах колебаний H_2O и D_2O приведена в работе Эйзенберга и Кауцмана [26].

4.4.2.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ ЧАСТИЦ

Моды внутримолекулярных колебаний (ν_1 , ν_2 , ν_3) вносят незначительный вклад в теплоемкость во всей области существования жидкости. Температурные (T , К) функции [26] этих частот (см^{-1}) могут быть представлены, например, в виде

$$\nu_1 = 3440 + (3657 - 3440) * (T - 273.15) / 374.11,$$

$$\nu_2 = 1640 - .15 * (T - 273.15),$$

$$\nu_3 = 3440 + (3756 - 3440) * (T - 273.15) / 374.11.$$

В модели структурных единиц жидкости имеются широкие возможности для количественных оценок расширения и сдвига области резонансных частот жидкости относительно частот парообразной фазы, как в случае диэлектрических спектров, так и для спектров ИК, КР и рассеяния холодных нейтронов. В случае внутримолекулярных колебаний воды наибольший сдвиг претерпевают моды ν_{1L} и ν_{3L} . В работе [192] представлены соотношения, моделирующие частоты внутримолекулярных колебаний молекул H_2O в связи с параметрами модели структурных единиц жидкости. Эти соотношения имеют вид:

$$\nu_{1L} / \nu_{1G} = a^{1/2}; \quad (4.35)$$

$$\nu_{3L} / \nu_{3G} = b_3; \quad (4.36)$$

$$a^{1/2} \cdot \nu_{2G} / \nu_{2L} = b_3; \quad (4.37)$$

$$a = (1 - 2m_p / m) / (1 - 2m_p / (g \cdot m)), \quad (4.38)$$

где m_p – масса протона; $\nu_{1,2,3(L)}$ – частоты мод жидкой и $\nu_{1,2,3(G)}$ – парообразной фаз.

В случае D_2O воды в формулах (4.35) – (4.38) использовали массу дейтрона вместо массы протона.

Результативность методики моделирования внутримолекулярных частот следует, например, из сравнения некоторых величин, найденных по формулам (4.35) – (4.38).

Так, результат моделирования ($a^{1/2} = 0.944$) по (4.38) при $g = 30.5$ (в условиях тройной точки воды) и значении массы протона $m_p = 1.00728$ [218] практически совпадает с таковым $a^{1/2} = 0.942$, найденным по формуле (4.35) (при частотах $\nu_{1L} = 3440 \text{ см}^{-1}$ [29] и $\nu_{1G} = 3652 \text{ см}^{-1}$ [220, с. 414]). В другом расчёте, по формулам (4.36) – (4.38), использовали частоты (см^{-1}) $\nu_{3L} = 3440$ и $\nu_{2L} = 1640$ [29], $\nu_{3G} = 3756$ и $\nu_{2G} = 1595$ [220]. В этом случае значения величины b_3 при температуре тройной точки воды, найденные по (4.36) (0.916) и (4.37) – (4.38) (0.918), также практически совпадают. В то время как результат расчёта, например, величины $a^{1/2}$ по формуле (4.35) существенно варьирует (от 0.942 до 0.897) в зависимости от значений частоты $\nu_{1G} (\text{см}^{-1})$,

которые приводятся, например, в работе [220, с. 414] (3652) и справочниках [363] (3657), [227] (3835.4).

4.4.3. ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ РАСЧЁТА ЧАСТОТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ В МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Финитные движения молекул как целого проявляются в спектрах либрационных и трансляционных колебаний частиц среды. Для расшифровки таких спектров необходимо решить задачу температурного сдвига частот.

Значения частот либрационных (ν_L) и трансляционных (ν_T) колебаний молекул, которые используются для оценки колебательной теплоемкости по Эйнштейну, приведены в работе [26] в виде функции температуры (t , °C). В случае H_2O жидкости эти функции частот (cm^{-1}) имеют вид: $\nu_{L1} = 717 - 0.7 t$; $\nu_{L2} = 550 - 0.55 t$; $\nu_{L3} = 450 - 0.55 t$; $\nu_{T1} = 199 - 0.2 t$; $\nu_{T2} = 175 - 0.2 t$. В этих уравнениях не учитываются температурные вариации температурных коэффициентов.

Для учёта температурных вариаций температурных коэффициентов Скитс и Райс [156] предложили схему расчёта частот ν , содержащую единый для всех мод дифференциальный безразмерный коэффициент k , который можно представить в виде

$$k = -k_0 \cdot d \ln \nu / dT, \quad (4.39)$$

где k_0 – размерный множитель.

Частота колебаний ν при любой температуре T в зависимости от частоты колебаний ν_0 , экспериментально измеренной при температуре T_0 , находится по формуле

$$\nu = w \cdot \nu_0, \quad (4.40)$$

где w – интегральный коэффициент, связанный с дифференциальным коэффициентом k температурного сдвига частоты соотношением

$$w = w_0 \cdot \exp(-\int k \cdot dT), \quad (4.41)$$

где w_0 – множитель перехода от температуры T_0 к температуре 0 К.

В модели Скитса и Райса («сетка случайных связей») [156; 270; 332; 364; 379] свойства жидкости связываются с отклонением угла водородной связи от тетраэдрической конфигурации. Для расчетов колебательной теплоемкости воды (в жидкости и других состояниях) при температурах 135–400 К коэффициент (k) оценивали по температурной

зависимости собственного радиуса молекул или средних значений квадрата квазистатического угла водородной связи (θ^2). Последние представлялись в виде линейной и более сложной функции температуры на основании гипотетического парного потенциала и частичной функции [156; 364]. Полученные в работе [156] значения колебательной теплоемкости воды в стабильном и переохлажденном состояниях в области температур 135-400 К не вызывают сомнения. Однако приведенные данные в этих работах не охватывают весь необходимый диапазон температур, как в низкотемпературной области, так и в области высоких температур. Отсутствие данных по колебательной теплоемкости в области температур от 0 К до 135 К создаёт трудности при оценке энтропии и энтальпии. Экстраполяция значений колебательной теплоемкости C_{vib} [156] на более высокие температуры даёт отрицательные значения в области существования жидкого состояния воды [365]. Последнее, а также «разноголосица» значений конфигурационной теплоемкости воды [156; 364] могут быть основанием для исследования температурной зависимости колебательных спектров с иных позиций.

Значительные успехи в применении двух компонентов коэффициента теплового расширения для разделения теплоемкости на колебательную, конфигурационную и термическую составляющие достигнуты в работах [29; 71; 366]. При оценке колебательной составляющей теплоемкости по функциям Эйнштейна в интервале температур 0-100 °С использовались частоты внутри- (ν_1 , ν_2 , ν_3) и межмолекулярных (ν_L и ν_T) колебаний молекул с постоянным значением коэффициента (k) сдвига частот (ν_L и ν_T).

Работу Н.М. Путинцева [29] можно рассматривать как продолжение исследований в рассматриваемом направлении. К особенностям расчётов колебательной теплоемкости по Н.М. Путинцеву следует отнести то, что он использует постоянное значение частоты для одной из мод (ν_{T3}) трансляционных колебаний (65 и 63 см^{-1}) при температурах от 25 К до температуры плавления для твёрдой фазы H_2O и D_2O .

В случае жидкого состояния H_2O и D_2O воды при температурах тройных точек наименьшие частоты трансляционных колебаний имеют значения (60 и 58 см^{-1}), которые близки к таковым твёрдой фазы в области 0 К, которые использовал Н.М. Путинцев при исследовании твёрдой фазы. Поскольку коэффициенты температурного сдвига частот (ν_{T3}) неизвестны, можно воспользоваться методикой Н.М. Путинцева и при оценке колебательной теплоемкости жидкого состояния

воды. Однако имеются по крайней мере две причины, которые препятствуют распространению этой методики до температур в области 0 К. Одной из причин является то, что в области непосредственной близости к 0 К частоты колебаний моды (ν_{T3}) должны быть согласованы с таковыми по теории Дебая-Эйнштейна [397]. В случае H_2O и D_2O воды эти частоты (ν_m) имеют значения 134 и 129 cm^{-1} , соответствующие температурам Дебая (192 К и 185 К) [398; 399]. С величинами ν_m связаны средние частоты колебаний соотношением $\nu = (3/4) \cdot \nu_m$ [220, с. 100], которые в случае H_2O и D_2O соответственно имеют значения 100.5 и 97 cm^{-1} .

Другой причиной, обуславливающей необходимость учёта (и моделирования) температурных вариаций частот колебаний, в том числе частоты колебаний моды (ν_{T3}), является согласование значений энтропии и энтальпии метастабильной жидкости.

«Согласование» связано с «переносом» энергии из одной температурной области в другую. Необходимость моделирования «переноса» энергии и энтропии возникает при термодинамическом исследовании свойств метастабильной жидкости. Термодинамические функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) твёрдой и жидкой равновесных фаз должны быть одинаковы в крайних точках диапазона метастабильного состояния жидкости, т. е. при температуре абсолютного нуля и температуре фазового перехода первого рода в тройной точке. В то время как в области температур метастабильного состояния вещества энергия Гиббса, соответствующая жидкому состоянию, превышает таковую твёрдой фазы, находящейся в стабильном состоянии.

Поскольку энергия (ΔH) и энтропия (ΔS) «связаны» соотношением $\Delta S = \Delta H/T$, то при оценке составляющих термодинамических функций оказывается существенным температурная область, в которой «располагается» энергия. Так, например, энтропия, соответствующая одной и той же энергии при температурах 50 и 250 К, отличается в пять раз. И если $\Delta H = 250$ J/mol, например, то разность энтропии окажется равной 4 J/(mol·K), что при значении энтропии фазы 63 J/(mol·K) имеет существенное значение.

Радикальное решение задачи «переноса» энергии связано с обнаружением фазового перехода второго рода и стеклообразного состояния в низкотемпературной области существования метастабильной жидкости. В случае модели структурных единиц жидкости конфигурационная составляющая теплоёмкости жидкости исчезает при образовании стеклообразного состояния вещества. Дальнейшее уменьшение

(или увеличение) энергии и энтропии при температурах ниже температуры стеклования (T_g) может быть связано с моделированием частот колебаний молекул и атомов. Значение температуры стеклования в случае воды (T_g) определено экспериментально [381; 382; 388; 389], поэтому вклад вариаций самой температуры стеклования в «перенос» энергии и энтропии в настоящее время не может быть существенным.

Таким образом, в настоящее время моделирование рассматриваемого переноса энергии и энтропии преимущественно связано с «трансформацией» колебательной составляющей энергии в энергию термического расширения метастабильной жидкости.

Из имеющихся в литературе методик учёта межмолекулярного взаимодействия (частотного сдвига) при оценке колебательной теплоёмкости по Эйнштейну остановимся на методиках Н.М. Путинцева [29] и Скитса и Райса [SR]. Как отмечалось, отличительной особенностью методики Н.М. Путинцева [29] является независимость от температуры частоты одной из мод ($\nu_{ТЗ}$) трансляционных колебаний. В формализме Скитса и Райса [156] следует отметить наличие соотношений, позволяющих использовать единый коэффициент для учёта температурного сдвига частот всех мод колебаний. Формализм [156] не «привязан прочно» к развиваемой Скитсом и Райсом модели случайной сетки связей, поэтому может быть использован в других моделях строения жидкого состояния воды, в том числе и в модели структурных единиц жидкости. Кроме того, имеется возможность совмещения двух рассматриваемых методик ([29] и [156]), что открывает пути к моделированию процессов трансформации и «переноса» энергии и энтропии соответственно из одной температурной области в другую.

Каким образом можно моделировать «перенос» энергии и энтропии в случае расчётов колебательной составляющей теплоёмкости? Для этого достаточно учитывать или не учитывать температурное изменение частоты одной или нескольких мод колебаний. В случае учёта температурного изменения частоты колебаний энергия «выдавливается» из области низких температур в высокотемпературную область, поскольку по мере понижения температуры значение частоты колебаний повышается, а расчётное значение теплоёмкости по Эйнштейну понижается. В методике расчёта, в которой частота остаётся постоянной, энергия и особенно энтропия «сохраняются» в низкотемпературной области существования метастабильной жидкости. Для достиже-

ния баланса по энергии и энтропии необходимо «переносить» термическую или конфигурационную составляющие энергии. В модели структурных единиц жидкости конфигурационная составляющая определена температурной зависимостью числа молекул в кластерах, поэтому практически не поддаётся «манипуляциям». Термическая составляющая энергии связана с расширением (увеличением объёма) метастабильной жидкости. Определение области температур «расположения» расширения (или контракции при обратном температурном ходе) жидкости имеет *практическое значение* особенно для процессов криоконсервации и криорезервации пищевых продуктов и биологически важных препаратов (и объектов), поскольку даёт теоретическое обоснование технологическому процессу.

Для оценки температурного сдвига частот в случае мод трансляционных и либрационных колебаний воспользуемся формулами (4.39) – (4.41). Методика моделирования коэффициента k в рамках развиваемой автором модели структурных единиц жидкости существенным образом отличается от таковой, использованной Скитсом и Райсом. Задача определения значений дифференциального коэффициента k решается в рамках модели структурных единиц жидкости, если воспользоваться связью одного из коэффициентов термического расширения жидкости с конфигурационной теплоёмкостью воды, установленной в работах [29; 157]. Однако существующие подходы по Н.М. Путинцеву и Д.Н. Путинцеву [29; 157], как и в случае Скитса и Райса [156], не учитывают трансформацию свойств молекул воды в конфигурациях «сетка связей» – «междоузлия».

Используем соотношение [341]:

$$k = (k_1/R)^{1/z}, \quad (4.42)$$

где $k_1 = (f_1 \cdot \alpha_1^2 + f_2 \cdot \alpha_2^2) \cdot V \cdot T / \beta_T$; f_1, f_2 и α_1, α_2 – фракции (доли) и коэффициенты термического расширения межмолекулярного расстояния фракций 1 и 2; R – газовая постоянная; T – температура (К); V – молярный объем; β_T – изотермическая сжимаемость; z – координационное число.

Величина k_1 в (4.42) представляет собой выражение для разности изобарной (C_p) и изохорной (C_v) теплоемкости, в котором вместо

квадрата коэффициента термического расширения жидкости (α^2) используются функции ($f_1 \cdot \alpha_1^2 + f_2 \cdot \alpha_2^2$), связанные с межмолекулярными расстояниями. Физический смысл показателя степени ($1/z$) заключается в том, что температурные изменения представленных в (k_1) величин распределяются на все (z) межмолекулярных взаимодействий молекул. Это следует из формулы $k \cong 1 + k_2/(z)$, полученной путем разложения (4.42) в ряд при условии, что $k_2 = ((k_1/R) - 1)$ – малая величина в сравнении с 1.

Значения величины α_1 могут быть найдены по данным Нартена с сотрудниками [25]. При температурах 277 – 473 К межмолекулярные расстояния имеют значения 0.282 и 0.294 нм, поэтому в этом диапазоне температур $\alpha_1 \approx 3 \cdot \ln(0.294/0.282) / (473-277) = 6.3785 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Для оценки значений α_1 в области температур переохлаждённой жидкости можно воспользоваться уравнением (3.24), в соответствии с которым температурный коэффициент α_1 стремится к нулю по мере приближения температуры к 0 К.

Из рисунков 4.3 и 4.9 следует, что конфигурационная теплоёмкость H_2O и D_2O в области метастабильного состояния жидкости проходит через максимум по мере понижения температуры, причём численные значения C_c в первом приближении в случае H_2O и D_2O близки при одинаковых температурах.

Следует остановиться на особенностях изменения коэффициента k при температуре фазового перехода второго рода T_g . По определению фазового перехода при температуре стеклования отсутствует скачкообразное изменение объёма, но наблюдается скачок теплоёмкости. Для обоснования адекватного представления температурной зависимости k необходимо обратиться к формуле (4.42), в соответствии с которой величина k является функцией двух термических коэффициентов расширения жидкости. По Н.М. Путинцеву [29], один из этих коэффициентов связан с конфигурационной теплоёмкостью, которая в модели структурных единиц жидкости скачкообразно изменяется при температуре T_g . Следовательно, имеется обоснование скачкообразного изменения дифференциального коэффициента k при

температуре T_g . Однако следует уточнить, в каком направлении (вертикально вверх или вниз) осуществляется скачок величины k при повышении температуры.

Из рисунка 4.14, например, по данным Скитса и Райса [156] (модель случайной сетки) следует, что по мере понижения температуры функция $k(T)$ проходит через максимум. Следовательно, при приближении к температуре T_g величина k понижается.

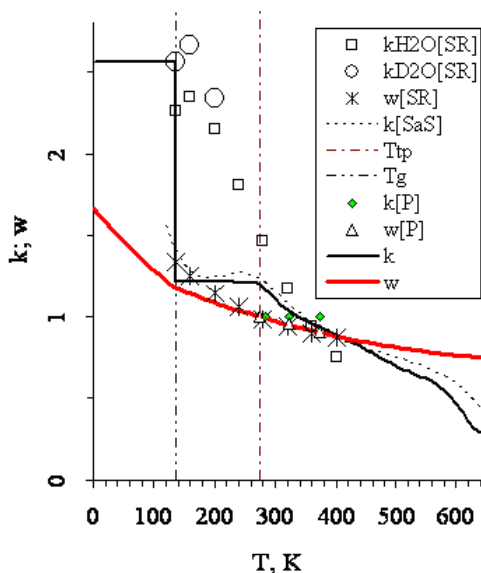


Рис. 4.14. Дифференциальный (k) и интегральный (w) коэффициенты сдвига частот либрационных и трансляционных колебаний по нашим данным (k , w , SaS [341]), Скитса и Райса (SR [156]) и Путинцева (P [29]) для воды на линии насыщения жидкости при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

По нашим данным [341], полученным на основании формулы (4.42) с использованием результатов рентгенодифракционных исследований структуры воды Нартена [331] и Горбатого [27; 28] с сотрудниками, на участке от температуры тройной точки до температуры стеклования величина k практически не изменяется и резко возрастает

в области температуры T_g . Таким образом, имеется явное противоречие в результатах исследования, проведённых на основании разных моделей жидкого состояния воды. Необходим независимый способ оценки направления скачка величины k при температуре T_g .

4.4.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТА ЧАСТОТ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОЛЕБАНИЙ H_2O ВОДЫ В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Вид скачка функции $k(T)$ следует из сравнения частот трансляционных колебаний частиц жидкости, соответствующих различным температурам.

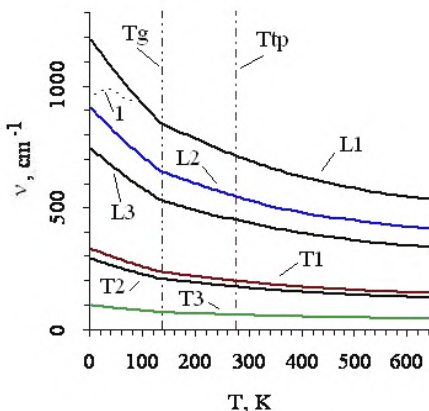


Рис. 4.15. Значения частот (ν , cm^{-1}) либрационных (L_1 , L_2 , L_3) и трансляционных (T_1 , T_2 , T_3) колебаний H_2O воды на линии насыщения жидкости при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): 1 – нижний предел вариаций моды L_1 без изменения результатов расчёта колебательной теплоёмкости.

При температуре тройной точки частота ν_{T3} в случае H_2O воды имеет значение 60 cm^{-1} (см. рис. 4.15). В то время как при температурах в области 0 K по теории Дебая-Эйнштейна наименьшая частота колебаний должна быть 100 cm^{-1} . Естественно, при понижении темпера-

туры на участке от температуры тройной точки до температуры T_g частота ν_{T3} несколько повышается (до 70 см^{-1}). Однако основное изменение частоты ν_{T3} приходится на участок температуры от T_g до 0 К.

Из этого следует, что по мере понижения температуры значения k при температуре T_g должны скачкообразно повышаться и оставаться постоянными вплоть до температуры 0 К, поскольку практически отсутствуют причины для изменения численной величины коэффициента k в области температур существования стеклообразного состояния H_2O воды. Это можно обосновать следующим образом. Ниже температуры стеклования T_g конфигурационная теплоёмкость равна нулю. Следовательно, в этой области температур значения коэффициента α_2 равны нулю. Учитывая, что в области температур, прилегающих к 0 К, значения коэффициента α_1 также близки к нулю, можно ожидать, что при температурах ниже T_g коэффициент k практически остаётся постоянным.

Поскольку при понижении температуры частоты колебаний возрастают, то области температур около 0 К соответствуют наибольшие значения частот колебаний частиц. При постоянной температуре жидкости чем больше значения частот колебаний, тем меньше расчётные значения колебательной теплоёмкости (C_{vib}). И наоборот, понижение частот колебаний приводит к повышению расчётных значений колебательной теплоёмкости. Этот эффект оказывает существенное влияние на температурный ход расчётных значений C_{vib} . Рассмотрим, каким образом могут изменяться значения частот колебаний частиц и колебательной теплоёмкости при повышении температуры от 0 К. Остановимся, главным образом, на влиянии конфигурационной теплоёмкости. При температуре фазового перехода второго рода (T_g) может наблюдаться первое существенное изменение (понижение) температурного коэффициента частоты колебаний частиц системы и соответственно повышение колебательной составляющей теплоёмкости, связанное со скачкообразным повышением конфигурационной теплоёмкости в процессе перехода стеклообразной системы в жидкое состояние (см. рис. 4.3. и 4.4). При дальнейшем повышении температуры, вплоть до температуры тройной точки воды, сохраняются высокие значения конфигурационной теплоёмкости, следствием чего могут быть повышенные значения коэффициентов изменения частоты колебаний и повышенные значения колебательной теплоёмкости.

Таким образом, отличительной особенностью оценки частотного сдвига в рамках модели структурных единиц жидкости является то,

что необходимая для такой оценки конфигурационная составляющая теплоёмкости рассчитывается теоретически [194]. Кроме того, необходимые для расчётов фракции f_1 и f_2 можно найти не только из экспериментальных данных, но также оценить из параметров модели структурных единиц жидкости. В рамках развиваемой модели доля молекул в положении «междоузлия» (f_2) может быть связана как с конфигурационной составляющей теплоёмкости [31; 253; 345; 347; 351], так и с числом поверхностных молекул структурной единицы жидкости [348; 352]. Возможность таких способов оценки имеет существенное значение как для оценки свойств, так и структуры жидкости, особенно при отсутствии экспериментальных данных [196-198; 350-352].

Следует также отметить, что в рамках модели структурных единиц жидкости имеются различные возможности оценки коэффициента термического расширения жидкости с привлечением элементов теории перколяции. Один из возможных вариантов, например, апробирован в работе [339], в которой учитываются количественные аспекты локализации слабых связей в структурных единицах жидкости, рассмотренные в главе 3 данной работы.

В данном исследовании найдено, что в случае синхронного изменения частот либрационных и трансляционных колебаний частиц H_2O на участке температур $0 \text{ K} - T_g$ коэффициент k имеет значение 2.56, а при температурах от температуры стеклования T_g до температуры тройной точки T_{tr} – не превышает значения 1.22. Более чем двукратный скачок коэффициента k отражается в температурной функции интегральной величины w (рис. 4.14), а также в случае частот либрационных и трансляционных колебаний частиц H_2O воды (рис. 4.15) изломом при температуре фазового перехода второго рода T_g .

4.4.5.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ В ТЕПЛОЁМКОСТИ H_2O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

В температурной функции колебательной теплоёмкости $C_{vib}(T)$, представленной на рисунке 4.16 совместно с литературными данными, отмеченные эффекты слабо заметны, однако наличие максимума функции $C_{vib}/T(T)$ при температуре T_g (рис. 4.17) явно связано с различием значений коэффициента k , соответствующих температурам, расположенным по разные стороны от температуры стеклования.

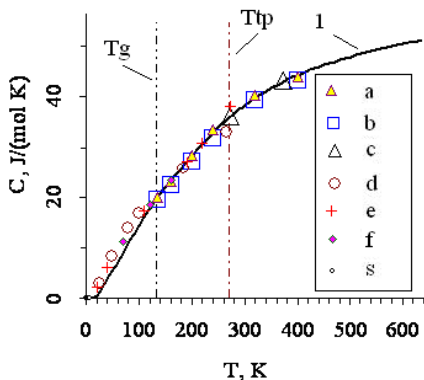


Рис. 4.16. Колебательная теплоемкость (C , J/(mol·K)) H_2O воды, по нашим (1) и литературным (a [156], b [364], c [29], e [398], f [401], s [400]) данным, при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): (a , b , c) – жидкое; (a , b) – аморфное и (d , e , f , s) – твердое состояние; (e , f , s) – изобарная теплоёмкость.

Несмотря на принципиальные различия в оценках значений коэффициента k , имеющихсся в работах [156] и данного исследования (рис. 4.14), при сравнении значений колебательной теплоёмкости обнаруживается совпадение численных значений C_{vib} (рис. 4.16) в широком интервале температур (в случае серии данных Скитса и Райса [156]). На рисунке 4.16 в широком интервале температур также совпадают теплоёмкости жидкой и твёрдой фаз.

Различия проявляются в случае функции $C_{vib}/T(T)$, представленной на рисунке 4.17. К числу общих характеристик в температурных функциях колебательной теплоёмкости твёрдой и жидкой фаз можно отнести наличие максимума функции $C_{vib}/T(T)$.

Из рисунка 4.17 следует, что температуры максимумов сравниваемых функций существенно различаются. В случае жидкости, по нашим данным, температура максимума $C_{vib}/T(T)$ совпадает с температурой фазового перехода второго рода (136 K). В то время как аналогичный максимум твёрдой фазы располагается в области температуры 80 K, по данным Путинцева [29]. В случае изобарной теплоёмкости твёрдой фазы максимум функции $C_p/T(T)$, построенной по данным, приведён-

ным в работах [398; 400; 401], смещён ещё дальше в низкотемпературную область. Наибольшие различия функций $C_{\text{vib}}/T(T)$ твёрдой и жидкой фаз соответствуют области температур существования стеклообразного состояния H_2O воды. Результат этого различия отражается в значениях энтропии при температуре фазового перехода второго рода. Колебательная составляющая энтропии твёрдой фазы при температуре 136 К на 5.3 Дж/(моль·К) больше таковой жидкой фазы.

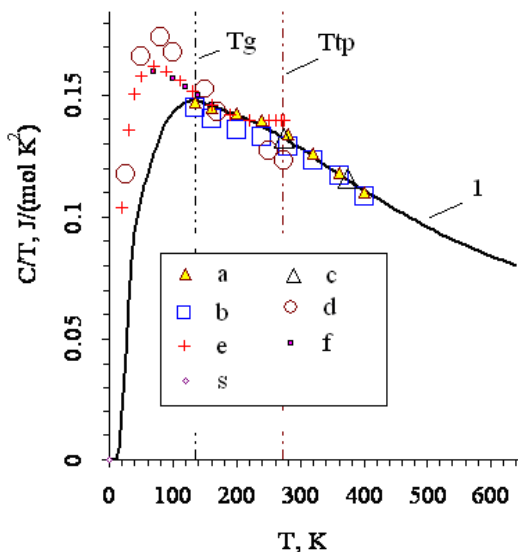


Рис. 4.17. Колебательная теплоемкость H_2O воды (C/T , $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}^2)$) в зависимости от температуры (T , К), по нашим (1) и литературным (a [156], b [364], c [29], e [398], f [401], s [400]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и тройной точки.

На рисунке 4.17 демонстрируется чёткий максимум температурной функции величины C_{vib}/T в области температуры перехода второго рода. Температура максимума строго совпадает с температурой стеклования (T_g) в том случае, когда температура резкого изменения температурного коэффициента моды трансляционных колебаний ($\nu_{\text{TЗ}}$) по мере повышения температуры также находится при температуре T_g .

Путём вариаций температурного хода частот трансляционных и либрационных колебаний удаётся сместить максимум функции $C_{\text{vib}}/T(T)$ в область более высоких или низких температур. Обнаруженные особенности температурной функции частот колебаний вполне согласуются с результатами исследования Н.М. Путинцева [29] по зависимости температурных коэффициентов частот колебаний от величины конфигурационной теплоёмкости. «Особенности» вполне согласуются и с формулами температурных коэффициентов (4.42), полученными в рамках модели структурных единиц жидкости. При температуре стеклования по мере повышения температуры конфигурационная теплоёмкость C_c метастабильной жидкости в соответствии с формулами (4.19) – (4.20) скачкообразно повышается, что и отражается в температурном ходе частот колебаний H_2O системы.

Из рисунка 4.15 следует, что в области температуры T_g имеется излом в кривых температурной зависимости частот как трансляционных, так и либрационных колебаний. Это свидетельствует, что либрационные колебания вносят существенный вклад в колебательную теплоёмкость в окрестностях температуры T_g . При температурах, расположенных в области температуры 0 К, и соответственно удалённых от температуры T_g , вариации частоты либрационных колебаний практически не влияют на результаты расчётов теплоёмкости. На рисунке 4.15 пунктирной линией (1) обозначен нижний предел вариаций значений частот ν_{L1} без практического изменения теплоёмкости. При повышении температуры по мере приближения к температуре стеклования T_g возможность вариаций рассматриваемых колебаний частот без изменения теплоёмкости исчезает, значения частот трансляционных и либрационных колебаний следуют более строгой температурной зависимости, обуславливая местонахождение температуры максимума функции $C_{\text{vib}}/T(T)$.

Из рисунка 4.17 следует, что на участке, расположенном между температурами фазовых переходов второго (T_g) и первого (T_p) рода, величина C_{vib}/T слабо зависит от температуры. Обнаруженное объясняется таким же образом, как и в случае «особенностей» при температуре T_g , поскольку между температурами T_g и T_p располагается максимум конфигурационной теплоёмкости. Кроме того, в рассматриваемой области температур располагается также максимум термической составляющей теплоёмкости, который усиливает температурное понижение частоты колебаний частиц жидкости, повышает колебательную

теплоёмкость и соответственно замедляет температурное понижение величины C_{vib}/T .

При температурах, расположенных выше температуры тройной точки, влияние термической составляющей теплоёмкости на температурный ход величины C_{vib}/T исчезает, существенно снижается и влияние конфигурационной теплоёмкости, что проявляется в виде увеличения температурной зависимости функции $C_{\text{vib}}/T(T)$.

Отметим, что при повышении температуры выше 400 К наблюдаемое на рисунке 4.17 уменьшение температурной зависимости величины C_{vib}/T может быть связано преимущественно с влиянием термической составляющей теплоёмкости, поскольку значения конфигурационной теплоёмкости в этой области температур вплоть до 630-640 К малы.

4.5.

ИНФИНИТНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ВОДЫ

Как отмечалось, в работе [336] предположено, что изохорная теплоемкость воды (C_v) может быть представлена в виде суммы (4.9)

$$C_v = C_{\text{vib}} + C_c + C_{\text{inf}},$$

где C_{vib} , C_c , C_{inf} – колебательная, конфигурационная и *инфинитная* составляющие теплоемкости.

Для оценки величины C_{inf} воды использовали метод сравнения расчетных и экспериментальных значений теплоемкости. Сравнение проведено с данными Хелгесона и Киркхама [371] по изохорной теплоёмкости H_2O . Из такого сравнения найдено, что инфинитная составляющая теплоемкости C_{inf} монотонно возрастает от значений, близких к нулю при 233 К, до 8-9 Дж·моль⁻¹·К⁻¹ при приближении к критической температуре. В области температур гомеостаза величина C_{inf} равна $6 \cdot 10^{-3}$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹.

Инфинитная теплоёмкость в рамках модели структурных единиц жидкости моделируется с позиций теории перколяции. В работе [336] предложено связывать инфинитную составляющую теплоемкости преимущественно с золь-фракцией (s) и оценивать эффективное число степеней свободы (n) молекул воды в состоянии золя. Значение n , найденное по формуле

$$C_{\text{inf}} = n \cdot (R/2) \cdot s, \quad (4.43)$$

оказалось, равным 4.

Изохорная теплоемкость равновесного пара имеет значение $6 \cdot (R/2)$. Следовательно, число степеней свободы молекул воды в состоянии золя меньше числа степеней свободы молекул равновесного пара. Учитывая равномерное распределение энергии по степеням свободы, можно предположить, что молекулы золя имеют по две степени свободы поступательного и вращательного движения, преимущественно совершают поверхностное движение. Вполне возможно, что частицы золя движутся в области поверхности структурных единиц жидкости, пространственно разобщают последние и тем самым вносят элементы дискретности в единый кластер геля.

Однако значение коэффициента $2R$ в формуле инфинитной теплоёмкости имеет также другое важное следствие. Дело в том, что с величиной $2R$ совпадает теплоёмкость насыщенного одноатомного идеального квантового газа по Эйнштейну [333, с. 481-502]. Обнаруженный факт свидетельствует о возможности применения квантовой теории идеального газа Эйнштейна для исследования свойств жидкого состояния воды. Оказалось, что развитие этого направления может быть основой для объяснения и количественного описания различия физиологического действия, конфигурационной теплоёмкости и других свойств H_2O и D_2O воды и других веществ [34; 35; 195; 197; 198; 344; 345; 349; 350; 352; 353; 395].

Обнаружение инфинитной теплоёмкости в составе изохорной теплоёмкости жидкого состояния воды имеет значение также для более строгого представления уравнений термодинамического базиса (4.4) – (4.8). Например, в случае линии насыщения жидкости слагаемое $(V \cdot b_1)$, взятое в скобках, в уравнениях (4.5) – (4.6) (и соответственно $(V \cdot b_1/T)$ – в (4.7) – (4.8)) должно быть включено в состав изохорной теплоёмкости, поскольку оно по смыслу совпадает с инфинитной составляющей теплоёмкости C_{inf} . Это предположение подтверждается также количественно.

Сравнение значений C_{inf} и $(V \cdot b_1)$ представлено на рисунке 4.18, из которого следует, что вплоть до 600 К значения сравниваемых величин и их температурные функции практически совпадают. Имеющиеся расхождения при более высоких температурах вполне обоснованы

сложностью точного определения дифференциальных и других величин в области околоскритических температур.

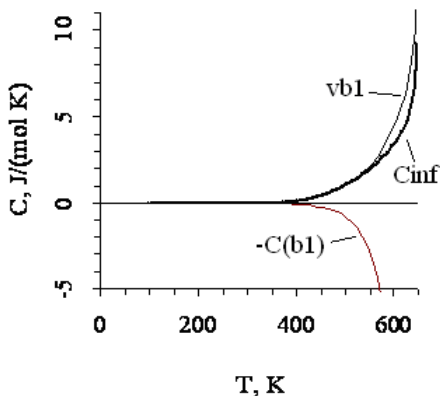


Рис. 4.18. Значения (C , $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) инфинитной теплоёмкости (C_{inf}), слагаемого ($V\cdot b_1$) и слагаемого с отрицательным знаком ($-C(b_1)$) в уравнениях (4.5) – (4.6) и при различных температурах (T , K)

На рисунке 4.18 также представлена функция $-C(b_1)\cdot(T)$, соответствующая температурной зависимости слагаемого с отрицательным знаком ($-\alpha\cdot V\cdot T\cdot b_1$) в уравнениях (4.5) – (4.6). Как следует из рисунка 4.18, значения рассматриваемой величины близки к нулю вплоть до 400–450 К. Следовательно, значения энтальпии и энтропии жидкости в диапазоне температур от 0 до 300–400 К можно оценивать без учёта вклада последних слагаемых в уравнениях (4.6) и (4.8).

4.6. КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТРОПИИ H_2O ЖИДКОСТИ

Как отмечалось, из рисунка 4.16 следует совпадение наших результатов расчётов и данных других авторов по оценке колебательной составляющей теплоёмкости воды в метастабильном и стабильном состояниях H_2O жидкости. Несмотря на это, в результатах оценок интегральных величин (энтропии (рис. 4.19) и энтальпии (рис. 4.20)) обнаруживаются существенные различия.

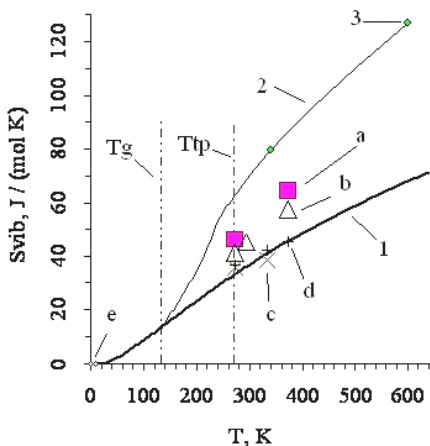


Рис. 4.19. Колебательная составляющая энтропии (S_{vib} , J/(mol·K)), по нашим (1) и литературным (a [379], b [29], c [224], d [396]) данным, в сравнении с энтропией H_2O жидкости (2, 3) и твёрдой фазы (e [398]) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

Причины несогласованности в результатах оценок интегральных функций просты. Они связаны прежде всего с отсутствием низкотемпературных (0-135 K и 0-273 K) данных по теплоёмкости, без которых не могут быть рассчитаны высокотемпературные значения энтальпии и энтропии с высокой точностью. Данные по энтропии, например, принято представлять с точностью до ± 0.01 Дж/(моль·K). В то время как из рисунка 4.19 следует, что литературные данные при температуре тройной точки различаются на 10 Дж/(моль·K), а при температуре кипения воды при атмосферном давлении эти различия превышают 19 Дж/(моль·K). В связи с таким разбросом данных на рисунке 4.19 совместно со значениями колебательной составляющей энтропии S_{vib} представлены значения энтропии H_2O жидкости (S_{Liq}) (линия 2 на рисунке 4.19), построенные по нашим данным для области метастабильного состояния и по данным работы [214] с учётом абсолютного значения энтропии, приведённого в работе [363].

При наличии линии (2), соответствующей температурной функции энтропии H_2O жидкости $S_{\text{Liq}}(T)$, и линии (1) лучше обнаруживаются

неадекватные значения S_{vib} . На кривую S_{Liq} нанесены две точки (3), полученные в данной работе суммированием составляющих энтропии по нашим данным (S_{sum}). Совпадение значений S_{Liq} и S_{sum} свидетельствует о справедливости наших данных, в том числе и по расчёту колебательной составляющей энтропии H_2O жидкости.

При $T = 600 \text{ K}$ интегрирование отрицательного слагаемого в (4.7) – (4.8) даёт значение энтропии ($\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$) $S(-) = -0.84$. Различие энтропии жидкого состояния H_2O , найденного без учёта этой величины (127.65) и с учётом (126.81), может быть замечено при нанесении на рисунок 4.19.

Из рисунка 4.19 следует, что наши результаты расчётов колебательной составляющей энтропии S_{vib} H_2O жидкости совпадают с данными работ Шераги с сотрудниками [224; 396], которые имеются при температурах от тройной точки до температуры кипения H_2O при атмосферном давлении.

4.7.

КОЛЕБАТЕЛЬНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ЭНТАЛЬПИИ H_2O ЖИДКОСТИ

В случае колебательной составляющей энтальпии H_2O жидкости (U_{vib} , рис. 4.20) различие между данными разных авторов ещё больше, чем в случае энтропии.

Наши значения (1) совпадают с результатами расчётов Путинцева [29], которые имеются при температурах от тройной точки до температуры кипения при атмосферном давлении. Линия (2), которая, как и в случае энтропии, соответствует энтальпии жидкого состояния H_2O (H_{liq}), построена по нашим данным при температурах метастабильного состояния жидкости. В области стабильного состояния H_2O жидкости линия (2) построена по данным работы [214] с учётом значения энтальпии (11414 J/mol), приведённого в работе [26] в калориях. Значение (11414 J/mol) получено нами при использовании международного коэффициента (4.1868).

На кривую H_{Liq} (2) нанесена точка (3), полученная в данной работе суммированием составляющих энтальпии по нашим данным (U_{sum}). Совпадение значений H_{liq} и U_{sum} свидетельствует о справедливости наших данных, в том числе и по расчёту колебательной составляющей энтальпии H_2O жидкости. Линия (2) отсекает значения колебательной составляющей энтальпии H_2O жидкости (U_{vib}), которые оказываются

больше не только адекватных значений (U_{vib}), но и энтальпии жидкости.

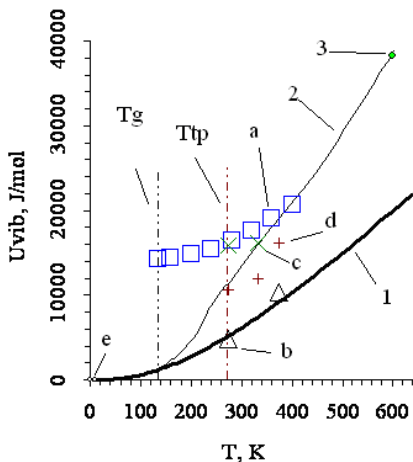


Рис. 4.20. Колебательная составляющая энтальпии (U_{vib} , J/mol), по нашим (1) и литературным (a [364], b [29], c [224], d [396]) данным, в сравнении с энтальпией H_2O жидкости (2, 3) и твёрдой фазы (e [398]) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

Из рисунков (4.19) и (4.20) следует, что в случае энтальпии U_{vib} , так же как и в случае энтропии S_{vib} , результаты наших расчётов совпадают с литературными данными, которым соответствуют наименьшие значения рассматриваемых величин. Из наличия совпадений результатов расчётов с литературными данными следует адекватность использованных частот трансляционных колебаний частиц метастабильной жидкости в области температур, близких к 0 К. Напомним, что в данной работе частота $\nu_{\text{TЗ}}$ при температурах в области 0 К приравнивалась частоте $\nu = (3/4) \cdot \nu_{\text{max}}$, которая соответствует теории теплоёмкости по Дебаю-Эйнштейну. В противном случае, при использовании частоты ν_{max} , результаты расчётов теплоёмкости C_{vib} понижены, а кривые температурной зависимости U_{vib} и S_{vib} должны проходить ниже имеющихся литературных данных.

В качестве «протокола» в таблице 4.3 приведены результаты одного из вариантов расчётов колебательной составляющей теплоёмкости C_{vib} (Дж/(моль·К)), энтальпии U_{vib} (Дж/моль) и энтропии S_{vib} (Дж/(моль·К)) H_2O жидкости, полученные в данном исследовании для диапазона от 0 К до околокритических температур. В этой же таблице приведены значения частот (см^{-1}) либрационных (L_1, L_2, L_3) и трансляционных (T_1, T_2, T_3) колебаний.

Таблица 4.3

Значения частот либрационных и трансляционных колебаний частиц, теплоёмкости, энтальпии и энтропии H_2O воды в метастабильном и стабильном состояниях

T	C_{vib}/T	C_{vib}/R	C_{vib}	S_{vib}	U_{vib}	L_1	L_2	L_3	T_1	T_2	T_3
К	J/(mol·K ²)		J/(mol·K)		J/mol	см^{-1}					
2.0	0.00000	0.0000	0.0000	0	0	921	721	604	319	281	100
10.0	0.00011	0.0001	0.0011	0.000	0.001	921	721	604	313	276	99
20.0	0.01860	0.0448	0.3721	0.059	1.033	921	721	604	305	268	97
30.0	0.06095	0.2199	1.8285	0.459	11.394	921	721	604	297	261	96
40.0	0.08946	0.4304	3.5785	1.23	38	921	721	604	288	254	94
50.0	0.10581	0.6363	5.2904	2.20	83	921	721	604	281	247	92
60.0	0.11802	0.8517	7.0811	3.33	144	921	721	604	274	241	90
70.0	0.12827	1.0799	8.9786	4.56	225	921	721	600	267	235	89
80.0	0.13623	1.3108	10.8985	5.89	324	921	721	590	261	230	87
90.0	0.14169	1.5338	12.7522	7.28	442	921	707	578	256	225	85
100.0	0.14495	1.7433	14.4946	8.71	579	904	693	567	251	221	83
110.0	0.14648	1.9379	16.1126	10.17	732	888	681	557	246	217	82
120.0	0.14693	2.1206	17.6316	11.64	901	874	670	548	243	213	81
130.0	0.14705	2.2992	19.1166	13.11	1085	861	660	540	239	210	77
136.0	0.14720	2.4078	20.0198	13.99	1202	853	655	536	237	208	70.5
140.0	0.14717	2.4781	20.6042	14.58	1283	849	651	533	236	207	66
150.0	0.14629	2.6392	21.9438	16.05	1496	837	642	525	232	204	66
160.0	0.14537	2.7975	23.2594	17.51	1722	826	634	519	229	202	65
170.0	0.14444	2.9533	24.5546	18.96	1961	816	626	512	226	199	65
180.0	0.14350	3.1066	25.8295	20.40	2213	806	618	506	224	197	64
190.0	0.14254	3.2572	27.0820	21.83	2478	796	610	499	221	194	64
200.0	0.14154	3.4048	28.3090	23.25	2755	786	603	493	218	192	63
210.0	0.14051	3.5488	29.5064	24.66	3044	776	595	487	215	189	63
220.0	0.13941	3.6888	30.6703	26.06	3345	767	588	481	213	187	62

230.0	0.13825	3.8243	31.7968	27.44	3657	757	581	475	210	185	62
240.0	0.13701	3.9549	32.8824	28.82	3981	747	573	469	207	182	62
250.0	0.13570	4.0802	33.9242	30.18	4315	738	566	463	205	180	61
260.0	0.13431	4.1999	34.9200	31.53	4659	729	559	457	202	178	61
270.0	0.13285	4.3140	35.8683	32.87	5013	720	552	452	200	176	60
273.16	0.13237	4.3488	36.1581	33.29	5127	717	550	450	199	175	60
280.0	0.13132	4.4223	36.7691	34.19	5376	711	545	446	197	174	59
290.0	0.12973	4.5249	37.6221	35.50	5748	703	539	441	195	171	59
300.0	0.12809	4.6218	38.4279	36.79	6128	694	533	436	193	169	58
310.0	0.12641	4.7133	39.1879	38.06	6517	686	527	431	191	168	57
320.0	0.12470	4.7994	39.9041	39.31	6912	679	521	426	188	166	57
330.0	0.12297	4.8805	40.5787	40.55	7315	672	515	421	186	164	56
340.0	0.12122	4.9570	41.2143	41.77	7724	665	510	417	184	162	56
350.0	0.11947	5.0291	41.8137	42.98	8139	658	505	413	183	161	55
360.0	0.11772	5.0971	42.3795	44.16	8560	652	500	409	181	159	55
370.0	0.11598	5.1615	42.9144	45.33	8986	646	495	405	179	158	54
380.0	0.11427	5.2224	43.4211	46.48	9418	640	491	401	178	156	54
390.0	0.11257	5.2802	43.9020	47.62	9854	634	486	398	176	155	53
400.0	0.11090	5.3352	44.3593	48.73	10296	629	482	394	174	153	53
410.0	0.10926	5.3877	44.7951	49.83	10742	623	478	391	173	152	52
420.0	0.10765	5.4377	45.2112	50.92	11192	618	474	388	172	151	52
430.0	0.10607	5.4856	45.6091	51.99	11646	613	470	385	170	150	51
440.0	0.10452	5.5314	45.9904	53.04	12104	608	466	382	169	148	51
450.0	0.10301	5.5754	46.3560	54.08	12566	603	463	379	167	147	50
460.0	0.10154	5.6176	46.7072	55.10	13031	598	459	376	166	146	50
470.0	0.10010	5.6582	47.0449	56.11	13500	594	455	373	165	145	50
480.0	0.09869	5.6973	47.3699	57.10	13972	589	452	370	163	144	49
490.0	0.09731	5.7350	47.6829	58.08	14447	585	448	367	162	143	49
500.0	0.09597	5.7713	47.9846	59.05	14925	580	445	364	161	142	49
510.0	0.09466	5.8063	48.2758	60.00	15407	576	442	361	160	141	48
520.0	0.09338	5.8401	48.5570	60.94	15891	572	439	359	159	140	48
530.0	0.09213	5.8728	48.8289	61.87	16378	568	435	356	158	139	47
540.0	0.09091	5.9045	49.0921	62.78	16867	564	432	354	156	138	47
550.0	0.08972	5.9351	49.3471	63.69	17360	560	429	351	155	137	47
560.0	0.08856	5.9649	49.5945	64.58	17854	556	426	349	154	136	47
570.0	0.08743	5.9938	49.8346	65.46	18351	552	424	347	153	135	46
580.0	0.08632	6.0218	50.0680	66.33	18851	549	421	344	152	134	46
590.0	0.08525	6.0491	50.2947	67.19	19353	545	418	342	151	133	46

600.0	0.08419	6.0756	50.5151	68.03	19857	542	416	340	150	132	45
620.0	0.08216	6.1264	50.9371	69.70	20871	536	411	336	149	131	45
640.0	0.08021	6.1742	51.3349	71.32	21894	531	407	333	147	130	44

4.8.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕТАСТАБИЛЬНОЙ H_2O ЖИДКОСТИ

Справедливость результатов наших расчётов подтверждается расчётами изохорной (C_v), конфигурационной (C_c) и термической (C_{th}) составляющих изobarной (C_p) теплоёмкости (рис. 4.21), а также абсолютных значений энтропии (рис. 4.22) и энтальпии (рис. 4.23) и составляющих этих величин.

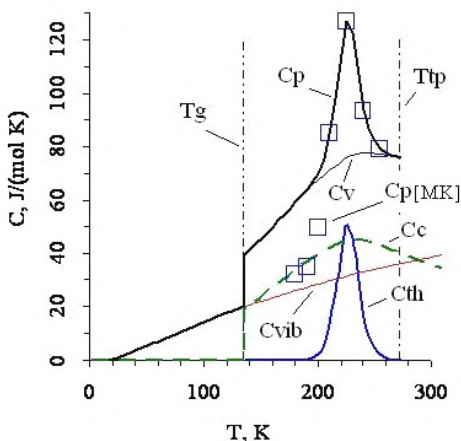


Рис. 4.21. Теплоёмкость метастабильной H_2O жидкости (C , $J/(mol \cdot K)$) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): C_p , C_v , C_c , C_{vib} , C_{th} – изobarная, изохорная, конфигурационная, колебательная и термическая теплоёмкости соответственно; МК – данные работы [402].

Для оценки термических составляющих теплоёмкости, энтропии и энтальпии при температурах 210-273 К преимущественно использовали данные работы Мурфи и Коопа [402]. При температурах ниже 210 К значения изobarной теплоёмкости по [402] располагаются ниже

кривой температурной функции изохорной теплоёмкости C_v , полученной по нашим данным (рис. 4.21).

4.8.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ H_2O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Причины различия сравниваемых значений теплоёмкости просты. Экспериментальные данные по теплоёмкости C_p жидкого состояния воды в рассматриваемой области температур (180-210 К) отсутствуют. Авторы [402] при температуре 180 К ориентируются на значение теплоёмкости C_p твёрдой фазы, которое существенно меньше относительно таковых C_p переохлаждённой жидкости, содержащих (при температурах выше T_g), в отличие от твёрдой фазы, как колебательную, так и конфигурационную составляющие теплоёмкости. При температурах T_g -220 К действительно наблюдается совпадение изобарной теплоёмкости C_p твёрдой фазы, но не со всей величиной C_p жидкости, а лишь с одной из составляющих этой величины, а именно с колебательной теплоёмкостью C_{vib} (см. рис. 4.16 и рис. 4.17).

Не случайно, в нашей работе [194] введено понятие «эффективного числа степеней свободы колебательных движений» частиц H_2O жидкости $i = C_{vib}/R$, которое охватывает единой функцией весь диапазон температур стабильных и метастабильных состояний H_2O воды от 0 К вплоть до критической температуры. Функция $i(T)$ положена в основу описания структуры жидкого состояния воды. Именно эта функция является одним из основных звеньев, которое связывает структуру жидкого состояния H_2O с самодвижением частиц жидкости. Другим звеном связи структуры и самодвижения частиц является величина $j = C/R$ – эффективное число конфигурационных колебаний частиц жидкости. Необходимость решения проблемы количественной связи «структура-самодвижение» возникла при оценке коэффициента k , поскольку в формулу (4.42) входят фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_1) и междоузлиях (f_2). В области температур выше 300 К эти величины (f_1 и f_2), как, впрочем, и другие, необходимые для расчёта коэффициента k , можно оценить по данным работы Горбатого и Демь-

янца [27]. Однако подобные данные отсутствуют для области переохлаждённого состояния воды. Кроме того, данные работы [27] относятся к давлению 100 МПа. Требуется соотношение, обеспечивающее переход от одного давления к другому.

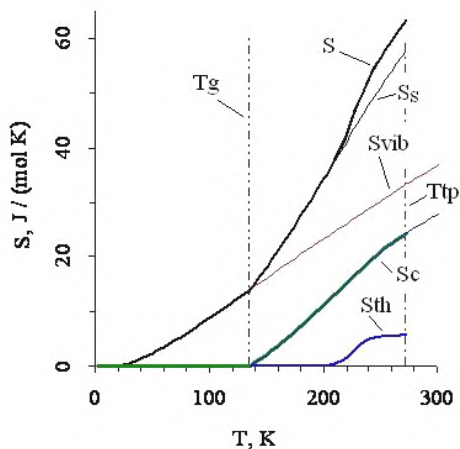


Рис. 4.22. Энтропия метастабильной H_2O жидкости (S , $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): S_c , S_{vib} , S_{th} – конфигурационная, колебательная и термическая составляющие энтропии соответственно; $S_s = S_c + S_{vib}$.

4.8.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТА СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ H_2O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Если в случае температурной функции теплоёмкости при температуре фазового перехода второго рода (T_g) наблюдаются скачкообразные изменения конфигурационной, изохорной и изобарной теплоёмкости, то в функциях энтропии S_c , $S_s = S_c + S_{vib}$, S (рис. 4.22) и энтальпии U_c , U , H (рис. 4.23) наблюдаются изломы при температуре T_g .

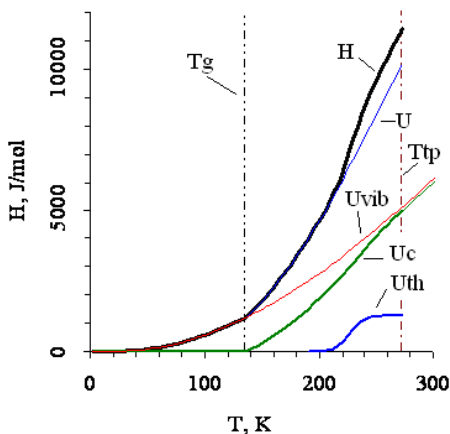


Рис. 4.23. Энтальпия метастабильной H_2O жидкости (H , $\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): U , U_c , U_{vib} , U_{th} – изохорная, конфигурационная, колебательная и термическая составляющие энтальпии соответственно.

Неравномерности в температурном ходе составляющих энтропии и энтальпии обнаруживаются и при более высоких температурах на участке между температурами фазовых переходов второго (T_g) и первого рода (T_{tp}). «Неравномерности» связаны с наличием пикообразного максимума в температурном ходе термической составляющей теплоёмкости C_{th} , результатом проявления которого является подъём при температурах 200-250 K и практическое постоянство энтропии S_{th} и энтальпии H_{th} при дальнейшем повышении температуры вплоть до температуры максимума плотности жидкости, при которой теплоёмкость C_{th} достигает значения, равного нулю.

Отметим, что из рисунка 4.23 следует практическое равенство конфигурационной (U_c) и колебательной (U_{vib}) составляющих энтальпии при температуре тройной точки T_{tp} . Факт равенства сравниваемых величин совпадает с таковым, обнаруженным в работе Путинцева [29]. Однако обнаруживается принципиальное различие при сравнении численных значений суммы $U_c + U_{vib}$, которая в данном исследовании (10153 $\text{Дж}/\text{моль}$) совпадает с внутренней энергией (U), тогда как сумма $U_c + U_{vib}$ по [29] (11500 $\text{Дж}/\text{моль}$) практически совпадает со значением энтальпии при температуре тройной точки H_2O воды (11414 $\text{Дж}/\text{моль}$).

При температуре тройной точки разность между энтальпией и внутренней энергией H_2O воды совпадает с термической составляющей энтальпии U_{th} , которая по результатам данного исследования равна 1261 Дж/моль.

Аналогичное замечание следует сделать и относительно суммы значений энтропии S_c и S_{vib} , которая в работе [29] (63.49 Дж/(моль·К)) практически совпадает с энтропией жидкости при температуре тройной точки H_2O воды. Сумма $S_s = S_c + S_{\text{vib}}$, полученная в данном исследовании (57.81 Дж/(моль·К)), отличается от справочного значения энтропии жидкости (63.34 Дж/(моль·К)) на величину термической составляющей, которая при T_{tr} по результатам данного исследования есть 5.53 Дж/(моль·К).

В настоящем исследовании расчётные значения конфигурационных составляющих энтальпии и энтропии при температуре стеклования (136 К) приравнивали нулю. В таком случае при температуре тройной точки имеем $U_c = 5025 \text{ J/mol}$ и $S_c = 24.48 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Вычитая полученные значения из энтальпии (11414 J/mol) и энтропии (63.34 J/(mol·K)) жидкости, получаем 6389 J/mol и 38.86 J/(mol·K), которые соответствуют суммарным значениям колебательной и термической составляющим энтальпии и энтропии жидкости.

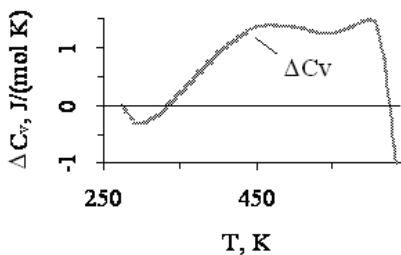


Рис. 4.24. Разность (ΔC_v , J/(mol·K)) полученных в данном исследовании и справочных [214] значений изохорной теплоёмкости H_2O жидкости при температурах (T , К)

В связи с прикладным значением низкотемпературных термодинамических данных некоторые результаты расчётов, полученные в данной работе для H_2O на линии насыщения жидкости, приведены в таблицах 4.4 – 4.6.

Суммарные значения составляющих изохорной теплоёмкости согласуются со справочными данными [214]. Как следует из рисунка 4.24, разность между сравниваемыми величинами не превышает 1.5 Дж/(моль·К) в диапазоне от температуры тройной точки вплоть до околокритических температур H_2O жидкости.

Таблица 4.4

Стеклообразное состояние H_2O (0-136 К)

T К	C_c	C_{vib}	C_p^*	S_c	S_{vib}	$S_{\text{H}_2\text{O}}^*$	U_c	U_{vib}	$H_{\text{H}_2\text{O}}^*$
	J/(mol·K)						J/mol		
2.00	0 (0.09)	0	0	0 (0.00)	0	0	0 (0)	0	0
5.00	0 (0.20)	0.00	0.0000	0 (0.10)	0.000	0.000	0 (0)	0.000	0.000
10.00	0 (0.40)	0.00	0.0013	0 (0.30)	0.000	0.000	0 (2)	0.001	0.001
15.00	0 (0.60)	0.07	0.0683	0 (0.50)	0.008	0.008	0 (4)	0.107	0.107
20.00	0 (0.84)	0.41	0.4139	0 (0.71)	0.066	0.066	0 (8)	1.161	1.161
25.00	0 (1.11)	1.10	1.0974	0 (0.92)	0.22	0.22	0 (13)	5	5
30.00	0 (1.42)	1.97	1.97	0 (1.15)	0.50	0.50	0 (19)	12	12
35.00	0 (1.77)	2.88	2.88	0 (1.40)	0.87	0.87	0 (27)	24	24
40.00	0 (2.16)	3.75	3.75	0 (1.66)	1.29	1.29	0 (37)	40	40
45.00	0 (2.59)	4.59	4.59	0 (1.94)	1.77	1.77	0 (49)	61	61
50.00	0 (3.05)	5.40	5.40	0 (2.23)	2.29	2.29	0 (63)	85	85
55.00	0 (3.56)	6.22	6.22	0 (2.55)	2.84	2.84	0 (79)	114	114
60.00	0 (4.12)	7.06	7.06	0 (2.88)	3.42	3.42	0 (99)	148	148
65.00	0 (4.72)	7.94	7.94	0 (3.23)	4.03	4.03	0 (121)	185	185
70.00	0 (5.38)	8.84	8.84	0 (3.61)	4.66	4.66	0 (146)	228	228
75.00	0 (6.08)	9.76	9.76	0 (4.00)	5.30	5.30	0 (174)	275	275
80.00	0 (6.85)	10.68	10.68	0 (4.42)	5.97	5.97	0 (207)	327	327
85.00	0 (7.67)	11.61	11.61	0 (4.86)	6.65	6.65	0 (243)	383	383
90.00	0 (8.54)	12.52	12.52	0 (5.32)	7.34	7.34	0 (284)	443	443
95.00	0 (9.48)	13.42	13.42	0 (5.81)	8.04	8.04	0 (329)	508	508
100.00	0 (10.47)	14.30	14.30	0 (6.32)	8.75	8.75	0 (378)	577	577
105.00	0 (11.53)	15.16	15.16	0 (6.86)	9.47	9.47	0 (433)	651	651
110.00	0 (12.63)	16.00	16.00	0 (7.42)	10.19	10.19	0 (494)	729	729
115.00	0 (13.80)	16.82	16.82	0 (8.00)	10.92	10.92	0 (560)	810	810
120.00	0 (15.02)	17.63	17.63	0 (8.62)	11.65	11.65	0 (632)	896	896
125.00	0 (16.30)	18.43	18.43	0 (9.26)	12.38	12.38	0 (710)	986	986
130.00	0 (17.63)	19.22	19.22	0 (9.92)	13.12	13.12	0 (795)	1080	1080
135.00	0 (19.03)	19.98	19.98	0 (10.61)	13.86	13.86	0 (887)	1178	1178
136.00	0 (19.31)	20.13	20.13	0 (10.75)	14.00	14.00	0 (906)	1197	1197

*) $C_p \approx C_v \approx C_{vib}$; $S_{\text{H}_2\text{O}} \approx S_{vib}$; $H_{\text{H}_2\text{O}} \approx U_{\text{H}_2\text{O}} \approx U_{vib}$.

Таблица 4.5

Переохлаждённая H_2O жидкость (136-273 К)

T К	C_c	C_{vib}	C_v^*	C_p	C_{th}
	J/(mol·K)				
136.0	19.31	20.13	39.44	39.44	0
140.0	20.48	20.66	41.14	41.15	0.01
145.0	21.99	21.33	43.32	43.32	0
150.0	23.55	21.99	45.54	45.52	0.02
155.0	25.15	22.64	47.79	47.79	0
160.0	26.79	23.29	50.08	50.11	0
165.0	28.46	23.94	52.4	52.42	0.02
170.0	30.13	24.59	54.72	54.69	0.03
175.0	31.80	25.23	57.03	57.03	0
180.0	33.44	25.86	59.30	59.30	0
185.0	35.03	26.50	61.53	61.67	0.14
190.0	36.56	27.12	63.68	64.07	0.39
195.0	38.00	27.74	65.74	66.66	0.92
200.0	39.36	28.35	67.71	70.05	2.34
205.0	40.62	28.95	69.57	75.45	5.88
210.0	41.78	29.55	71.33	84.48	13.15
215.0	42.84	30.14	72.98	98.04	25.06
220.0	43.79	30.71	74.50	114.36	39.86
225.0	44.57	31.28	75.85	126.69	50.84
230.0	45.09	31.84	76.93	122.80	45.87
235.0	44.96	32.38	77.34	107.06	29.72
240.0	44.69	32.92	77.61	93.74	16.13
245.0	44.23	33.44	77.67	86.80	9.13
250.0	43.62	33.95	77.57	82.30	4.73
255.0	42.92	34.45	77.37	79.80	2.43
260.0	42.16	34.93	77.09	77.98	0.89
265.0	41.36	35.41	76.77	76.99	0.22
270.0	40.33	35.87	76.20	76.30	0.1
273.16	39.818	36.16	75.978	76.023	0.045

T К	S_c	S_{vib}	S_s^*	S	S_{th}	U_c	U_{vib}	U^*	H	U_{th}^*
	J/(mol·K)					J/mol				
136.0	0	14.00	14	14.00	0	0	1197	1197	1197	0
140.0	0.58	14.59	15.17	15.17	0	80	1279	1359	1359	0

145.0	1.32	15.33	16.65	16.65	0	186	1384	1570	1570	0
150.0	2.09	16.06	18.15	18.16	0.01	300	1492	1792	1792	0
155.0	2.89	16.80	19.69	19.69	0	421	1604	2025	2025	0
160.0	3.72	17.53	21.25	21.24	0.01	551	1719	2270	2270	0
165.0	4.57	18.26	22.83	22.82	0.01	689	1837	2526	2526	0
170.0	5.44	18.98	24.42	24.42	0	836	1959	2795	2795	0
175.0	6.34	19.71	26.05	26.04	0.01	991	2084	3075	3075	0
180.0	7.26	20.43	27.69	27.67	0.02	1154	2212	3366	3366	0
185.0	8.19	21.15	29.34	29.33	0.01	1325	2343	3668	3668	0
190.0	9.15	21.86	31.01	31.01	0.0	1504	2478	3982	3980	0
195.0	10.12	22.58	32.70	32.70	0	1690	2615	4305	4307	2
200.0	11.10	23.29	34.39	34.43	0.04	1884	2755	4639	4648	9
205.0	12.08	24.00	36.08	36.22	0.14	2084	2899	4983	5011	28
210.0	13.08	24.70	37.78	38.14	0.36	2290	3045	5345	5409	64
215.0	14.07	25.40	39.47	40.28	0.81	2501	3194	5695	5863	168
220.0	15.07	26.10	41.17	42.72	1.65	2718	3346	6064	6394	330
225.0	16.06	26.80	42.86	45.44	2.58	2939	3501	6440	7001	561
230.0	17.05	27.49	44.54	48.23	3.69	3163	3658	6821	7634	813
235.0	18.02	28.18	46.20	50.79	4.59	3389	3819	7208	8244	1036
240.0	18.96	28.87	47.83	52.90	5.07	3613	3982	7595	8744	1149
245.0	19.88	29.55	49.43	54.71	5.28	3835	4147	7982	9183	1201
250.0	20.77	30.23	51.00	56.41	5.41	4055	4316	8371	9604	1233
255.0	21.62	30.91	52.53	58.02	5.49	4271	4487	8758	10009	1251
260.0	22.45	31.58	54.03	59.55	5.52	4484	4660	9144	10403	1259
265.0	23.25	32.25	55.5	61.02	5.52	4693	4836	9529	10790	1261
270.0	24.01	32.91	56.92	62.45	5.53	4898	5014	9912	11173	1261
273.16	24.48	33.33	57.81	63.34	5.53	5025	5128	10153	11414	1261

*) $C_v \approx C_c + C_{vib}$; $S_s = S_c + S_{vib}$; $U = U_c + U_{vib}$; $U_{th} = H - U$.

Таблица 4.6

Стабильная H₂O жидкость (273-640 K)

T	C_p/T	C_c	C_{vib}	C_{inf}	C_v^*	S_c	S_{vib}	S_{inf}	U_c	U_{vib}	U_{inf}
K	J/(mol·K ²)	J/(mol·K)							J/mol		
273.16	0.146473	39.818	36.16	0	75.978	24.48	33.33	0	5025	5128	0
300	0.110254	35.69	38.40	0	74.09	28.03	36.83	0	6040	6130	0
350	0.075247	28.46	41.78	0.07	70.31	32.98	43.02	0	7641	8139	0

400	0.050235	21.83	44.34	0.14	66.31	36.34	48.77	0.01	8896	10294	5
450	0.032126	15.91	46.34	0.43	62.68	38.56	54.11	0.04	9837	12563	18
500	0.018317	10.39	47.96	1.15	59.5	39.95	59.08	0.12	10493	14922	56
550	0.008666	5.64	49.32	1.97	56.93	40.71	63.72	0.27	10888	17355	133
600	0.002851	2.23	50.47	3.69	56.39	41.04	68.06	0.51	11079	19851	271
610	0.002312	1.74	50.68	4.04	56.46	41.07	68.90	0.57	11099	20356	310
620	0.002354	1.43	50.88	4.39	56.7	41.10	69.72	0.64	11115	20864	352
630	0.003419	1.48	51.08	4.96	57.52	41.12	70.54	0.71	11129	21374	398
640	0.191310	2.19	51.27	(6.38)	(59.84)	41.15	71.35	0.80	11146	21886	454
				8.93	62.4						

*) $C_v \approx C_c + C_{vib} + C_{inf}$.

4.9. ТЕРМОДИНАМИКА ТЯЖЁЛОЙ D₂O ВОДЫ НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ

Термодинамические функции такие, как энтальпия H и энтропия S , рассчитываются на основании данных по теплоёмкости жидкости. В области температур тройной точки теплоёмкость D₂O жидкости, как и в случае H₂O, преимущественно состоит из колебательной и конфигурационной составляющих. В рамках модели структурных единиц жидкости конфигурационная составляющая теплоёмкости определена теоретически. Следовательно, «остаётся» оценить колебательную составляющую теплоёмкости C_{vib} D₂O жидкости.

Особую сложность вызывают расчёты C_{vib} в области температур от 0 К до температуры тройной точки D₂O жидкости. В случае переохлаждённого состояния D₂O, в отличие от H₂O, отсутствует систематизация данных по теплоёмкости, подобная таковой Мурфи и Коопа [402]. Экспериментальной основой моделирования могут быть результаты низкотемпературных измерений Анжелла и Такера [337], Канно и Анжелла [377], исследование свойств D₂O в порах твёрдого тела [403] и аморфного льда [404], а также приведённые в работах [26; 214; 363] результаты исследований термодинамических свойств D₂O в стабильных состояниях. Существенное значение имеют также результаты

рентгенодифракционных исследований [331; 404], согласно которым не обнаруживается влияние изотопов водорода (H, D) на структуру воды.

В области температур от 0 К до температуры тройной точки D_2O жидкости имеется фазовый переход второго рода (при температуре стеклования T_g). В данной работе значение температуры T_g принято равным 138,5 К. В работе [195] было использовано $T_g = 134,5$ К.

Причина перехода к новому значению T_g D_2O жидкости связана с экспериментальным [381; 382; 388; 389] уточнением (в сторону повышения) значения температуры стеклования H_2O жидкости, для которой наиболее вероятно $T_g = 136$ К. Температура 136 К отличается от температуры тройной точки H_2O воды (273.16 К) на 137.16 К. В случае D_2O , по аналогии с H_2O жидкостью, различие температур фазовых переходов ($T_{тр} = 276.97$ К [214] и $T_g = 138.5$ К) составляет 138.47 К, что соответствует примерно половине значения температуры тройной точки D_2O жидкости.

Переход к новому значению температуры стеклования приводит к невозможности использования данных работы [195] по оценке колебательной теплоёмкости и соответственно составляющих энтальпии и энтропии D_2O жидкости. Другой причиной пересчётов рассматриваемых величин является новое значение стандартной энтропии D_2O жидкости (75,90 Дж/(моль·К) при стандартных условиях образования вещества (298 К, 101.325 кПа)), приведённое в справочнике [363], вместо прежнего значения (72,36) [227], использованного в работе [195]. Для перехода от стандартных условий образования вещества (298 К, 101.325 кПа) к температуре тройной точки (276.97 К) необходимо вычесть 6.249 Дж/(моль·К) по данным [214]. Это даёт значение 69.651 Дж/(моль·К), соответствующее верхней температуре существования метастабильного состояния D_2O жидкости. В этих же условиях по данным [26] энтальпия жидкости имеет значение 12690 Дж/моль, которое получается при использовании коэффициента 4.1868 для пересчёта калорий в Джоули. В низкотемпературном пределе метастабильного состояния жидкости, которым будем считать температуру 0 К, значения энтальпии и энтропии равны нулю. В расчётных соотношениях энтропии

температура находится в знаменателе. Поскольку деление на 0 невозможно, то при расчётах приходится использовать значение 0 для энтропии при температурах, превышающих 0 К. Отметим, что по теории Дебая [397] энтропия D_2O близка к нулю (меньше 0.01 Дж/(моль·К)) при температурах 1-2 К [398; 399].

4.9.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ D_2O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Как отмечалось, одной из причин, обуславливающих необходимость учёта (и моделирования) температурных вариаций частот колебаний, в том числе моды ν_{T3} , является согласование значений энтропии и энтальпии метастабильной жидкости. Термодинамические функции (энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) твёрдой и жидкой равновесных фаз должны быть одинаковы в крайних точках диапазона метастабильного состояния жидкости, т. е. при температуре абсолютного нуля и температуре фазового перехода первого рода в тройной точке. В то время как в области температур метастабильного состояния вещества энергия Гиббса, соответствующая жидкому состоянию, превышает таковую твёрдой фазы, находящейся в стабильном состоянии.

В данной работе при оценках колебательной теплоёмкости $C_{v,b}$ D_2O , как и в случае H_2O жидкости, учитываем, что в области непосредственной близости к 0 К частоты колебаний моды (ν_{T3}) должны быть согласованы с таковыми по теории Дебая-Эйнштейна [397]. Как отмечалось, в случае D_2O воды частота (ν_m) имеет значение 129 см^{-1} , соответствующее температуре Дебая (185 К) [398; 399], и средняя частота колебаний $\nu = (3/4) \cdot \nu_m$ [220, с. 100] соответственно имеет значения 97 см^{-1} . Поскольку при температуре тройной точки D_2O воды частота колебаний моды (ν_{T3}) равна 58 см^{-1} (см. табл. 4.2), то необходимо разработать методику перехода от одного значения частоты к другому на участке температур от 0 К до температуры тройной точки D_2O жидкости. В методике моделирования коэффициентов сдвига частот, апробированной и подробно описанной в данной работе при исследовании теплоёмкости H_2O жидкости, используются формулы (4.39) – (4.42),

учитываются [341] коэффициенты термического расширения межмолекулярного расстояния фракций 1 и 2, молярный объем, изотермическая сжимаемость, координационное число, а также особенности температурного хода конфигурационной составляющей теплоёмкости жидкости.

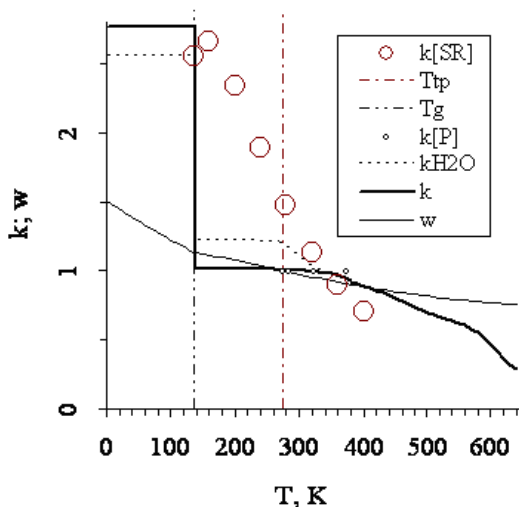


Рис. 4.25. Дифференциальный (k) и интегральный (w) коэффициенты сдвига частот либрационных и трансляционных колебаний D_2O воды на линии насыщения жидкости при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}), по нашим данным (k , w), Скитса и Райса (SR [156]) и Путинцева (P [29])

Результаты моделирования коэффициентов сдвига частот либрационных и трансляционных колебаний D_2O воды на линии насыщения жидкости приведены на рисунке 4.25 в сравнении с литературными данными. На рисунке 4.25 приведены также значения дифференциального коэффициента k для H_2O воды.

Из рисунка 4.25 следует, что коэффициент k скачкообразно уменьшается, а в температурной функции интегрального коэффициента $w(T)$

наблюдается излом при температуре стеклования T_g . При температуре T_g претерпевают излом и кривые температурной зависимости частот трансляционных и либрационных колебаний D_2O воды, приведённые на рисунке 4.26.

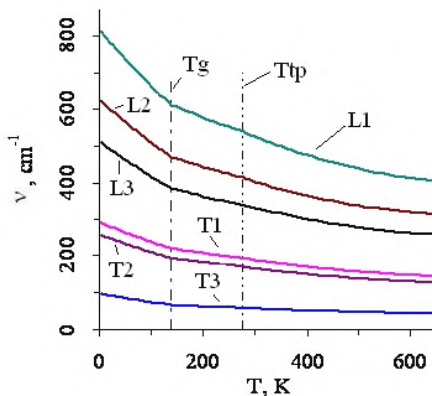


Рис. 4.26. Значения частот (ν , cm^{-1}) либрационных (L_1 , L_2 , L_3) и трансляционных (T_1 , T_2 , T_3) колебаний тяжелой (D_2O) воды при температурах (T , K), температуре стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

В области температур существования стеклообразного состояния (0-138.5 K) значения k D_2O воды постоянны и превышают таковые для H_2O (рис. 4.25). Тогда как при температурах от 138,5 до 350 K значения коэффициента k D_2O понижены относительно данных для H_2O воды.

При температурах ниже 135 K данные Скитса и Райса [156] отсутствуют, а в области температуры фазового перехода второго рода T_g – близки к нашим значениям k . Однако при дальнейшем повышении температуры вплоть до 330 K значения k по Скитсу и Райсу повышены относительно наших оценок и данных Путинцева [29].

В качестве «протокола» в таблице 4.7 приведены результаты одного из вариантов расчётов колебательной составляющей теплоёмкости C_{vib} (Дж/(моль·K)), энтальпии U_{vib} (Дж/моль) и энтропии S_{vib} (Дж/(моль·K)) вместе с частотами (cm^{-1}) либрационных (L_1 , L_2 , L_3) и

трансляционных (T_1, T_2, T_3) колебаний частиц D_2O жидкости, полученные в данном исследовании.

Таблица 4.7

Значения частот либрационных и трансляционных колебаний частиц, теплоёмкости, энтальпии и энтропии D_2O жидкости в метастабильном и стабильном состояниях (вариант $v_{T3}(T) \neq \text{const}$ в стеклообразном состоянии D_2O)

T	C_{vib}/T	C_{vib}/R	C_{vib}	S_{vib}	U_{vib}	L_1	L_2	L_3	T_1	T_2	T_3
К	J/(mol·K ²)		J/(mol·K)		J/mol	cm ⁻¹					
2.00	0.000000	0.000	0.00	0	0	813	625	512	291	256	96
5.00	0.000000	0.000	0.00	0	0	808	621	509	289	254	96
10.00	0.000197	0.000	0.00	0	0	800	615	504	286	252	94
15.00	0.005920	0.011	0.09	0	0	792	608	498	283	249	93
20.00	0.024804	0.060	0.50	0	0	783	602	493	280	247	92
25.00	0.050126	0.151	1.25	0.27	6	775	596	488	277	244	90
30.00	0.072838	0.263	2.19	0.58	14	767	590	483	274	242	89
35.00	0.089873	0.378	3.15	0.99	28	759	584	478	271	239	88
40.00	0.102025	0.491	4.08	1.46	46	752	578	473	269	237	87
45.00	0.111042	0.601	5.00	2.00	68	744	572	468	266	234	86
50.00	0.118326	0.712	5.92	2.57	95	736	566	464	263	232	84
55.00	0.124691	0.825	6.86	3.18	127	729	560	459	260	229	83
60.00	0.130504	0.942	7.83	3.82	164	721	554	454	258	227	82
65.00	0.135882	1.062	8.83	4.49	206	714	548	449	255	225	81
70.00	0.140840	1.186	9.86	5.18	253	706	543	445	252	222	80
75.00	0.145368	1.311	10.90	5.90	305	699	537	440	250	220	79
80.00	0.149464	1.438	11.96	6.63	362	692	532	435	247	218	78
85.00	0.153144	1.566	13.02	7.39	424	684	526	431	245	215	77
90.00	0.156434	1.693	14.08	8.16	492	677	520	426	242	213	75
95.00	0.159369	1.821	15.14	8.95	564	670	515	422	240	211	74
100.00	0.161985	1.948	16.20	9.75	643	663	510	418	237	209	73
105.00	0.164312	2.075	17.25	10.57	727	656	504	413	235	207	72
110.00	0.166380	2.201	18.30	11.40	816	649	499	409	232	204	71
115.00	0.168209	2.327	19.34	12.24	910	643	494	405	230	202	70
120.00	0.169815	2.451	20.38	13.08	1009	636	489	401	227	200	69
125.00	0.171211	2.574	21.40	13.94	1114	630	484	396	225	198	69
130.00	0.172405	2.696	22.41	14.80	1224	623	479	393	223	196	68
135.00	0.173404	2.816	23.41	15.66	1338	617	474	389	221	194	67

138.50	0.173990	2.898	24.10	16.27	1421	613	471	386	219	193	66
140.00	0.173962	2.929	24.35	16.53	1457	612	471	386	219	193	66
150.00	0.173543	3.131	26.03	18.26	1709	607	466	382	217	191	65
160.00	0.172761	3.325	27.64	20.00	1978	602	462	379	215	189	65
170.00	0.171660	3.510	29.18	21.72	2262	596	458	375	213	188	64
180.00	0.170276	3.686	30.65	23.43	2562	590	453	371	211	186	64
190.00	0.168636	3.854	32.04	25.13	2875	584	449	368	209	184	63
200.00	0.166764	4.011	33.35	26.80	3202	578	444	364	207	182	62
210.00	0.164679	4.159	34.58	28.46	3542	572	440	360	205	180	62
220.00	0.162404	4.297	35.73	30.10	3893	567	436	357	203	179	61
230.00	0.159973	4.425	36.79	31.71	4256	562	432	354	201	177	61
240.00	0.157430	4.544	37.78	33.30	4629	557	428	351	199	175	60
250.00	0.154825	4.655	38.71	34.86	5012	553	425	348	198	174	59
260.00	0.152213	4.760	39.58	36.39	5403	548	421	345	196	173	59
270.00	0.149634	4.859	40.40	37.90	5803	543	418	342	194	171	58
276.97	0.147859	4.925	40.95	38.94	6087	540	415	340	193	170	58
276.97	0.147871	4.926	40.95	38.94	6087	540	415	340	193	170	58
280.00	0.147140	4.955	41.20	39.39	6211	538	413	339	192	169	58
290.00	0.144712	5.047	41.97	40.84	6627	532	409	335	190	167	57
300.00	0.142290	5.134	42.69	42.28	7050	526	404	331	188	165	56
310.00	0.139883	5.216	43.36	43.69	7480	520	400	327	186	164	56
320.00	0.137500	5.292	44.00	45.08	7917	514	395	324	184	162	55
330.00	0.135147	5.364	44.60	46.44	8360	509	391	320	182	160	55
340.00	0.132830	5.432	45.16	47.78	8809	504	387	317	180	159	54
350.00	0.130555	5.496	45.69	49.10	9263	499	383	314	178	157	54
360.00	0.128326	5.556	46.20	50.39	9723	494	380	311	177	155	53
370.00	0.126146	5.614	46.67	51.66	10187	489	376	308	175	154	53
380.00	0.124018	5.668	47.13	52.91	10656	485	372	305	173	153	52
390.00	0.121944	5.720	47.56	54.14	11130	480	369	302	172	151	52
400.00	0.119925	5.770	47.97	55.35	11608	476	366	300	170	150	51
410.00	0.117962	5.817	48.36	56.54	12089	472	363	297	169	149	51
420.00	0.116054	5.862	48.74	57.71	12575	468	360	295	167	147	50
430.00	0.114200	5.906	49.11	58.86	13064	464	357	292	166	146	50
440.00	0.112401	5.948	49.46	60.00	13557	460	354	290	164	145	49
450.00	0.110653	5.989	49.79	61.11	14053	457	351	287	163	144	49
460.00	0.108956	6.028	50.12	62.21	14553	453	348	285	162	143	49
470.00	0.107309	6.066	50.44	63.29	15055	450	346	283	161	142	48
480.00	0.105709	6.103	50.74	64.36	15561	446	343	281	159	140	48

490.00	0.104157	6.138	51.04	65.41	16070	443	340	279	158	139	48
500.00	0.102650	6.173	51.32	66.44	16582	440	338	277	157	138	47
510.00	0.101187	6.207	51.61	67.46	17097	437	336	275	156	138	47
520.00	0.099768	6.240	51.88	68.46	17614	434	333	273	155	137	47
530.00	0.098391	6.272	52.15	69.45	18134	431	331	271	154	136	46
540.00	0.097054	6.303	52.41	70.43	18657	428	329	270	153	135	46
550.00	0.095757	6.334	52.67	71.40	19182	425	327	268	152	134	46
560.00	0.094497	6.365	52.92	72.35	19710	423	325	266	151	133	45
570.00	0.093272	6.394	53.17	73.29	20241	420	323	265	150	132	45
580.00	0.092081	6.423	53.41	74.21	20774	418	321	263	149	132	45
590.00	0.090922	6.452	53.64	75.13	21309	416	320	262	149	131	45
600.00	0.089784	6.479	53.87	76.03	21846	414	318	261	148	130	44
610.00	0.088666	6.505	54.09	76.92	22386	412	317	259	147	130	44
620.00	0.087572	6.530	54.29	77.80	22928	410	315	258	147	129	44
630.00	0.086493	6.554	54.49	78.67	23472	409	314	258	146	129	44
640.00	0.085429	6.576	54.67	79.53	24018	408	313	257	146	128	44
641.00	0.085328	6.578	54.70	79.62	24073	408	313	257	146	128	44
642.00	0.085227	6.581	54.72	79.71	24127	408	313	257	146	128	44
643.00	0.085127	6.583	54.74	79.79	24182	408	313	257	146	128	44
644.00	0.085027	6.586	54.76	79.88	24237	407	313	257	146	128	44

Из таблицы 4.7 следует, что основное изменение частот либрационных и трансляционных колебаний частиц D_2O жидкости по нашим оценкам приходится на область температур стеклообразного состояния ($0 - 138.5$ K). Так, в случае моды ν_{T3} в этом диапазоне температур значения частоты уменьшаются на 31 см^{-1} (от 97 при 0 K до 66 см^{-1} при 138.5 K), в то время как при дальнейшем нагревании жидкости вплоть до критической температуры это уменьшение составляет 22 см^{-1} .

В таблице 4.8 приведён альтернативный вариант расчёта колебательной теплоёмкости, энтальпии и энтропии D_2O жидкости (в метастабильном и стабильном состояниях), в котором частота трансляционных колебаний моды T_3 принята постоянной ($\nu_{T3} = 97\text{ см}^{-1}$, по теории Дебая-Эйнштейна) для всего диапазона температур стеклообразного состояния D_2O ($0 - 138.5$ K), а при температурах $138.5 - 276.97$ K – уменьшаются на 39 см^{-1} (от 97 см^{-1} при температуре 138.5 K до 58 см^{-1} – при 276.97 K). В таком случае значения частот либрационных (ν_{L1} ,

ν_{L2} , ν_{L3}) и трансляционных (ν_{T1} , ν_{T2}) колебаний при температурах стеклообразного состояния D_2O имеют пониженные коэффициенты температурной зависимости.

Таблица 4.8

Значения частот либрационных и трансляционных колебаний частиц, теплоёмкости, энтальпии и энтропии D_2O жидкости в метастабильном и стабильном состояниях (вариант $\nu_{T3} = 97 \text{ см}^{-1}$ в стеклообразном состоянии D_2O)

T К	L_1	L_2	L_3	T_1	T_2	T_3	C_{vib}	C_c	C_{th}	C_p
	cm^{-1}						$\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$			
2.0	668	513	421	239	210	97	0.0	0	0	0.00
5.0	667	513	420	238	210	97	0.0	0	0	0.00
10.0	665	511	419	238	209	97	0.0	0	0	0.00
15.0	663	510	418	237	209	97	0.06	0	0	0.07
20.0	661	508	416	236	208	97	0.38	0	0	0.38
25.0	659	506	415	235	207	97	0.99	0	0	0.99
30.0	656	504	413	235	207	97	1.80	0	0	1.80
35.0	654	503	412	234	206	97	2.72	0	0	2.72
40.0	652	501	410	233	205	97	3.70	0	0	3.70
45.0	650	499	409	232	204	97	4.73	0	0	4.73
50.0	647	497	408	231	204	97	5.80	0	0	5.80
55.0	645	496	406	231	203	97	6.91	0	0	6.91
60.0	643	494	405	230	202	97	8.03	0	0	8.03
65.0	641	492	403	229	202	97	9.15	0	0	9.15
70.0	638	491	402	228	201	97	10.27	0	0	10.27
75.0	636	489	401	227	200	97	11.38	0	0	11.38
80.0	634	487	399	227	200	97	12.48	0	0	12.48
85.0	632	485	398	226	199	97	13.56	0	0	13.56
90.0	629	484	396	225	198	97	14.62	0	0	14.62
95.0	627	482	395	224	197	97	15.66	0	0	15.66
100.0	625	480	393	223	197	97	16.68	0	0	16.68
105.0	622	478	392	222	196	97	17.69	0	0	17.69
110.0	620	476	390	222	195	97	18.68	0	0	18.68
115.0	618	475	389	221	194	97	19.64	0	0	19.65
120.0	615	473	387	220	194	97	20.59	0	0	20.59
125.0	613	471	386	219	193	97	21.53	0	0	21.53
130.0	611	470	385	218	192	97	22.44	0	0	22.44
135.0	609	468	383	218	192	97	23.33	0	0	23.34
138.5	607	467	382	217	191	97	23.95	0	0	23.95
138.5	607	467	382	217	191	97	23.95	19.54	0	43.50

140.0	606	466	382	217	191	97	24.21	19.99	0	44.00
150.0	602	462	379	215	189	96	25.92	23.03	0	48.95
160.0	597	458	376	213	188	96	27.56	26.20	0	53.75
170.0	591	454	372	211	186	95	29.12	29.49	0.01	58.63
180.0	585	450	368	209	184	94	30.62	32.83	0.1	63.56
190.0	579	445	364	207	182	93	32.05	36.08	0.3	68.43
200.0	573	440	361	205	180	92	33.39	39.08	0.5	72.98
210.0	567	436	357	203	178	91	34.63	41.66	1.12	77.41
220.0	562	432	354	201	177	90	35.78	43.65	6.02	85.45
225.0	560	430	352	200	176	90	36.31	43.97	38.4	118.68
230.0	558	429	351	199	176	84	36.84	44.97	62.47	144.29
235.0	556	427	350	199	175	80	37.34	45.05	56.56	138.95
240.0	554	426	349	198	175	77	37.82	45.62	43.9	127.33
245.0	553	425	348	198	174	73	38.27	45.6	30.2	114.08
250.0	551	424	347	197	174	69	38.72	45.72	18.1	102.54
260.0	548	421	345	196	173	62	39.57	45.46	3.87	88.90
265.0	546	420	344	195	172	59	39.98	45.26	1.73	86.97
270.0	544	418	342	194	171	58	40.39	44.8	1.04	86.23
276.97*	540	415	340	193	170	58	40.95	43.23	0.163	84.334

T K	U_{vib}	U_c	U_{th}	H	S_{vib}	S_c	S_{th}	S
	J/mol				J/(mol·K)			
2.0	0	0	0	0	0.0	0	0	0.0
5.0	0	0	0	0	0	0	0	0
10.0	0	0	0	0	0	0	0	0
15.0	0	0	0	0	0	0	0	0
20.0	1	0	0	1	0.06	0	0	0.06
25.0	4	0	0	4	0.21	0	0	0.21
30.0	11	0	0	11	0.46	0	0	0.46
35.0	22	0	0	22	0.80	0	0	0.80
40.0	38	0	0	38	1.22	0	0	1.22
45.0	59	0	0	59	1.72	0	0	1.72
50.0	86	0	0	86	2.27	0	0	2.27
55.0	118	0	0	118	2.88	0	0	2.88
60.0	155	0	0	155	3.53	0	0	3.53
65.0	198	0	0	198	4.22	0	0	4.22
70.0	247	0	0	247	4.93	0	0	4.93
75.0	301	0	0	301	5.68	0	0	5.68
80.0	360	0	0	360	6.45	0	0	6.45

85.0	425	0	0	425	7.24	0	0	7.24
90.0	496	0	0	496	8.04	0	0	8.04
95.0	571	0	0	571	8.86	0	0	8.86
100.0	652	0	0	652	9.69	0	0	9.69
105.0	738	0	0	738	10.53	0	0	10.53
110.0	829	0	0	829	11.38	0	0	11.38
115.0	925	0	0	925	12.23	0	0	12.23
120.0	1026	0	0	1026	13.08	0	0	13.08
125.0	1131	0	0	1131	13.94	0	0	13.94
130.0	1241	0	0	1241	14.81	0	0	14.81
135.0	1355	0	0	1355	15.67	0	0	15.67
138.5	1438	0	0	1438	16.27	0	0	16.27
138.5	1438	0	0	1438	16.27	0.00	0	16.27
140.0	1474	30	0	1504	16.53	0.21	0	16.74
150.0	1725	245	0	1970	18.26	1.70	0	19.96
160.0	1992	491	0	2483	19.99	3.28	0	23.27
170.0	2276	769	0	3045	21.71	4.97	0	26.68
180.0	2575	1081	0	3656	23.41	6.75	0	30.16
190.0	2888	1425	0	4313	25.11	8.61	0	33.72
200.0	3215	1801	0	5016	26.79	10.54	0	37.33
210.0	3555	2206	27	5788	28.45	12.51	0.10	41.09
220.0	3908	2633	32	6573	30.08	14.50	0.12	44.70
225.0	4088	2855	114	7057	30.89	15.50	0.49	46.88
230.0	4271	3076	395	7742	31.70	16.47	1.72	49.89
235.0	4456	3300	696	8452	32.50	17.44	3.02	52.96
240.0	4644	3527	957	9128	33.29	18.39	4.11	55.79
245.0	4834	3754	1142	9730	34.07	19.33	4.88	58.28
250.0	5027	3982	1261	10270	34.85	20.25	5.36	60.46
260.0	5418	4439	1359	11216	36.38	22.04	5.74	64.16
265.0	5617	4666	1372	11655	37.14	22.91	5.79	65.84
270.0	5818	4894	1379	12091	37.89	23.76	5.82	67.47
276.97*	6102	5204	1384	12690	38.93	24.89	5.84	69.65

*) в строке 276.97 К значения C_c (43.235) и C_{th} (0.163) получены с учётом данных работы [214] для изохорной C_v (84.185) и изобарной (84.334) теплоёмкости.

Наряду с частотами в таблице 4.8 приведены изобарная теплоёмкость (C_p), энтальпия (H) и энтропия (S) D_2O жидкости, а также колебательная ($_{vib}$), конфигурационная ($_c$) и термическая ($_{th}$) составляющие этих величин.

В «альтернативном» варианте расчёта колебательной теплоёмкости при температурах стеклообразного состояния D_2O учитывается методика Н.М. Путинцева (постоянство частоты ν_{T3} [29]) и теория Дебая-Эйнштейна ($\nu_{T3} = 97 \text{ см}^{-1}$ [220, с. 100; 397]). Отметим, что этому варианту расчёта при температуре тройной точки D_2O воды соответствуют значения энергии ($U_{vib} = 6102 \text{ J/mol}$) и энтропии ($S_{vib} = 38.93 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) колебательных движений и термической составляющей энтальпии ($U_{th} = 1384 \text{ J/mol}$) и энтропии ($S_{th} = 5.84 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) жидкости. Значения колебательной составляющей энтальпии (U_{vib}) при температурах 138.5 – 210 К повышены (до 17 Дж/моль) относительно основного варианта расчёта.

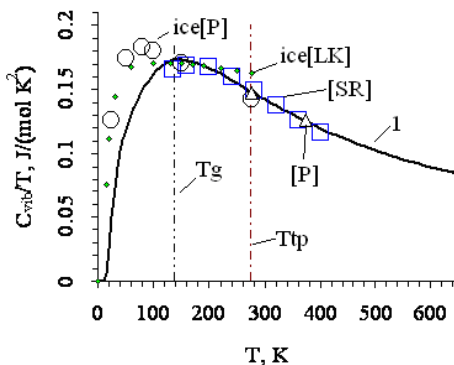


Рис. 4.27. Колебательная теплоёмкость (C_{vib}/T , $\text{J/(mol}\cdot\text{K}^2)$) жидкого и твёрдого (ice) состояний D_2O воды в зависимости от температуры (T , К), по нашим (1) и литературным (SR [156], P [29], LK [399]) данным: T_g , T_{tp} – температура стеклования и тройной точки; LK – изобарная теплоёмкость.

Из таблиц 4.7 – 4.8 (и рисунка 4.27) следует, что колебательная теплоёмкость, представленная в виде C_{vib}/T , достигает максимума

(0.17399 (и 0.1729) J/(mol·K²)) при температуре 138.5 K, совпадающей с температурой фазового перехода второго рода T_g .

Максимум функции $C_{vib}/T(T)$ чётко проявляется на рисунке 4.27. На этом же рисунке обнаруживается, что в области температуры T_g полученные в данном исследовании значения колебательной теплоёмкости метастабильной фазы близки к колебательной [29] и изобарной C_p [399] теплоёмкости стабильной твёрдой фазы D₂O воды.

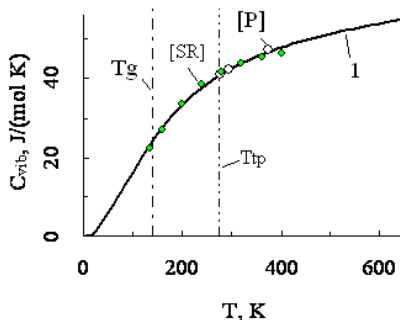


Рис. 4.28. Колебательная теплоемкость (C_{vib} , J/(mol·K)) D₂O воды по нашим (1) и литературным (P [29], SR [156]) данным при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

4.9.2.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИЗОХОРНОЙ И ИЗОБАРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ D₂O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Несмотря на значительные различия в температурной функции дифференциального коэффициента сдвига частот k , полученных в данной работе и [156] (рис. 4.25), результаты наших и литературных ([156], [29]) оценок колебательной теплоёмкости хорошо согласуются в широком температурном интервале, охватывающем метастабильное и стабильное состояния D₂O жидкости (рис. 4.27 и 4.28).

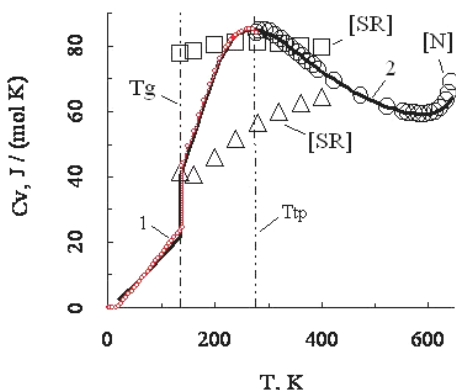


Рис. 4.29. Изохорная теплоёмкость D_2O жидкости (C_v , $J/(mol \cdot K)$), по нашим (1, 2 [195]) и литературным (SR [156], N [214]) данным при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

Полученные в данном исследовании значения теплоёмкости D_2O жидкости вполне согласуются с нашими, ранее опубликованными данными [195]. Сравнение результатов приведено для метастабильного состояния D_2O жидкости на рисунках 4.29 и 4.30, на которых представлены значения изохорной C_v (рис. 4.29) и изобарной C_p (рис. 4.30) теплоёмкости D_2O жидкости в сравнении с литературными данными.

Значения изобарной и изохорной теплоёмкости рассчитывали по формулам (4.4) и (4.9). Использовали литературные [214; 337; 377] данные по плотности и сжимаемости жидкости, в том числе результаты исследования свойств D_2O в порах твёрдого тела [403] и аморфного льда [404]. При отсутствии необходимых данных в области переохлажденного состояния жидкости использовали экстраполированные величины.

Из рисунков 4.29 и 4.30 следует, что наши значения (1 и 2 – на рисунках) практически не различаются между собой и вполне согласуются со справочными данными [214] стабильной D_2O жидкости и экспериментальными данными низкотемпературных измерений Анжелла и Такера [337], представленными двумя сериями на рисунке 4.30.

Пикообразный максимум изобарной теплоёмкости C_p , по нашим оценкам, располагается в области температуры 229-230 K (рис. 4.30 и 4.31), которая на 4-5 K выше значения 225 K, полученного в работе [403] при исследовании свойств D_2O в порах твёрдого тела.

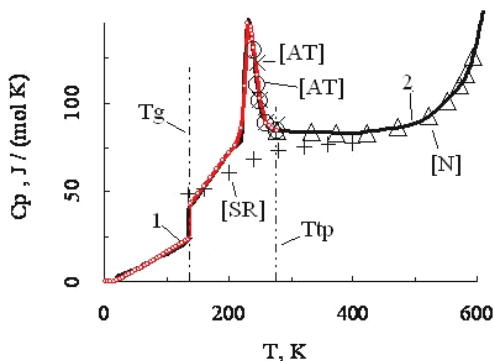


Рис. 4.30. Изобарная теплоёмкость D_2O жидкости (C_p , J/(mol·K)), по нашим (1, 2[195]) и литературным (SR [156], AT [337], N [214]) данным при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

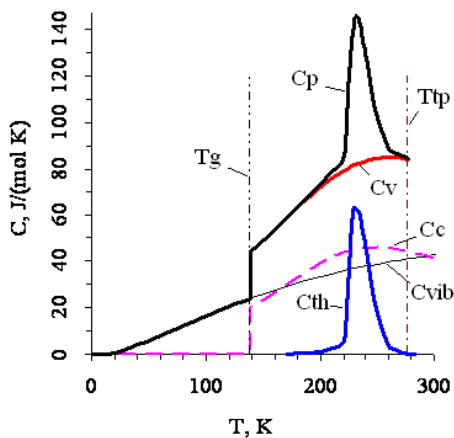


Рис. 4.31. Теплоёмкость метастабильной D_2O жидкости (C , J/(mol·K)) при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp}): C_p , C_v , C_c , C_{vib} , C_{th} – изобарная, изохорная, конфигурационная, колебательная и термическая теплоёмкости соответственно.

Значение 225 К ниже температуры максимума C_p переохлаждённой H_2O жидкости (226 К) по данным работы Мурфи и Коопа [402], что не согласуется с различием температур максимальной плотности и тройных точек сравниваемых жидкостей, которые в случае D_2O выше примерно на 4 К по сравнению с таковыми H_2O [214]. В связи с этим температура максимума C_p (229-230 К) в случае D_2O жидкости представляется более обоснованной, нежели 225 К.

Из рисунка 4.29 следует, что два ряда значений изохорной теплоёмкости [156], которые получены нами суммированием значений колебательной и конфигурационных теплоемкостей, приведенных в работе [156], существенно различаются. Различие обусловлено тем, что две серии расчетных значений конфигурационной теплоемкости (C_c) D_2O жидкости [156] (модель случайной сетки) отличаются в два и более раз. Значения изобарной теплоемкости [156] (рис. 4.30) понижены относительно результатов экспериментальных измерений [337] и справочных данных [214].

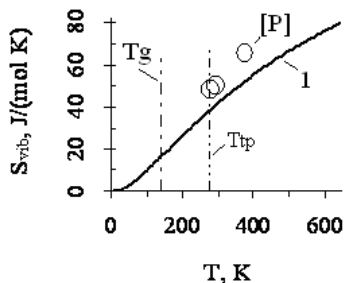


Рис. 4.32. Колебательная составляющая энтропии D_2O жидкости (S_{vib} , $J/(mol \cdot K)$), по нашим (1) и литературным (P [29]) данным при температурах (T , К), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

Составляющие изобарной теплоёмкости для области температур переохлажденного состояния D_2O жидкости, полученные в данной работе, представлены на рисунке 4.31. Значения энтропии (S_{vib}) и энергии (U_{vib}) колебательных движений D_2O жидкости приведены на рисунках 4.32 и 4.33 в зависимости от температуры в сравнении с данными Н.М. Путинцева [29], которые имеются при температурах от

тройной точки до температуры кипения D₂O жидкости при атмосферном давлении.

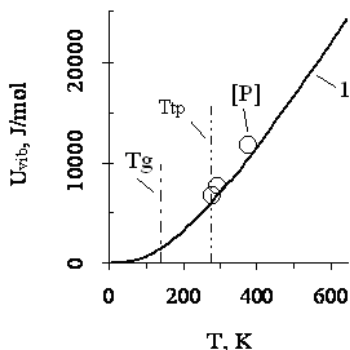


Рис. 4.33. Колебательная составляющая энтальпии D₂O жидкости (U_{vib} , J/mol), по нашим (1) и литературным (P [29]) данным при температурах (T , K), стеклования (T_g) и тройной точки (T_{tp})

В связи с прикладным значением низкотемпературных термодинамических данных некоторые результаты расчётов, полученные в данной работе для D₂O на линии насыщения жидкости, приведены в таблицах 4.7-4.10.

Таблица 4.9

Термодинамика стеклообразного состояния D₂O (0-138.5 K)

T	i = C_{vib}/R	C_{vib}/T	C_{vib}	C_v	C_p	U_{vib}	U	H	S_{vib}	S
K		J/(mol·K ²)	J/(mol·K)			J/mol			J/(mol·K)	
2.00	0.000	0.000000	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0
5.00	0.000	0.000000	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0
10.00	0.000	0.000197	0.00	0.00	0.00	0	0	0	0	0
15.00	0.011	0.005920	0.09	0.09	0.09	0	0	0	0	0
20.00	0.060	0.024804	0.50	0.50	0.50	0	0	0	0	0
25.00	0.151	0.050126	1.25	1.25	1.25	6	6	6	0.27	0.27
30.00	0.263	0.072838	2.19	2.19	2.19	14	14	14	0.58	0.58
35.00	0.378	0.089873	3.15	3.15	3.15	28	28	28	0.99	0.99

40.00	0.491	0.102025	4.08	4.08	4.08	46	46	46	1.46	1.46
45.00	0.601	0.111042	5.00	5.00	5.00	68	68	68	2.00	2.00
50.00	0.712	0.118326	5.92	5.92	5.92	95	95	95	2.57	2.57
55.00	0.825	0.124691	6.86	6.86	6.86	127	127	127	3.18	3.18
60.00	0.942	0.130504	7.83	7.83	7.83	164	164	164	3.82	3.82
65.00	1.062	0.135882	8.83	8.83	8.83	206	206	206	4.49	4.49
70.00	1.186	0.140840	9.86	9.86	9.86	253	253	253	5.18	5.18
75.00	1.311	0.145368	10.90	10.90	10.90	305	305	305	5.90	5.90
80.00	1.438	0.149464	11.96	11.96	11.96	362	362	362	6.63	6.63
85.00	1.566	0.153144	13.02	13.02	13.02	424	424	424	7.39	7.39
90.00	1.693	0.156434	14.08	14.08	14.08	492	492	492	8.16	8.16
95.00	1.821	0.159369	15.14	15.14	15.14	564	564	564	8.95	8.95
100.00	1.948	0.161985	16.20	16.20	16.20	643	643	643	9.75	9.75
105.00	2.075	0.164312	17.25	17.25	17.25	727	727	727	10.57	10.57
110.00	2.201	0.166380	18.30	18.30	18.30	816	816	816	11.40	11.40
115.00	2.327	0.168209	19.34	19.34	19.34	910	910	910	12.24	12.24
120.00	2.451	0.169815	20.38	20.38	20.38	1009	1009	1009	13.08	13.08
125.00	2.574	0.171211	21.40	21.40	21.40	1114	1114	1114	13.94	13.94
130.00	2.696	0.172405	22.41	22.41	22.41	1224	1224	1224	14.80	14.80
135.00	2.816	0.173404	23.41	23.41	23.41	1338	1338	1338	15.66	15.66
138.50	2.898	0.173990	24.10	24.10	24.10	1421	1421	1421	16.27	16.27

T	S	TS	H	$G = H - TS$	$G_{\text{vib}} (\text{ice})$
K	J/(mol·K)	J/(mol·K)			
50.00	2.57	128.5	95	-33.5	-78.5
100.00	9.75	975	643	-332	-559
120.00	13.08	1569.6	1009	-561	
130.00	14.80	1924	1224	-700	
138.50	16.27	2253.4	1421	-832.4	

Таблица 4.10

Термодинамика переохлаждённой D₂O жидкости (138.5-276.97 K)

T	C_{vib}	C_c	C_v	C_{th}	C_p
K	J/(mol·K)				
138.5	24.01	19.545	43.64	0	43.64
140.0	24.29	19.993	44.35	0	44.35
150.0	26.04	23.028	49.32	0	49.32
160.0	27.68	26.196	53.88	0	53.88

170.0	29.22	29.490	58.71	0	58.71
180.0	30.67	32.832	63.50	0	63.50
190.0	32.04	36.085	68.12	0.6	68.72
200.0	33.34	39.084	72.42	1.0	73.42
210.0	34.57	41.656	76.23	2.3	78.53
220.0	35.72	43.650	79.37	6.02	85.39
225	36.27	43.97	80.23	38.37	119.60
230.0	36.80	44.972	81.76	63.54	145.30
235	37.31	45.05	82.36	57.72	140.08
240.0	37.80	45.616	83.42	44.48	127.9
245	38.26	45.6	83.86	30.30	114.16
250.0	38.71	45.725	84.43	17.55	101.98
260.0	39.57	45.464	85.04	3.95	88.99
265	39.98	45.26	85.24	1.88	87.12
270.0	40.39	44.798	85.16	1.04	86.20
276.97	40.95	43.235	84.185	0.163	84.334

T	U_{vib}	U_c	U_{th}	H	S_{vib}	S_c	S_{th}	S
K	J/mol				J/(mol·K)			
138.5	1421	0	0	1421	16.27	0.00	0	16.27
140.0	1457	30	0	1451	16.53	0.21	0	16.74
150.0	1709	245	0	1954	18.26	1.70	0	19.96
160.0	1978	491	0	2469	20.00	3.28	0	23.28
170.0	2262	769	0	3031	21.72	4.97	0	26.69
180.0	2562	1081	0	3643	23.43	6.75	0	30.16
190.0	2875	1425	0	4300	25.13	8.61	0	33.79
200.0	3202	1801	0	5003	26.80	10.54	0	37.34
210.0	3542	2206	9	5757	28.46	12.51	0.05	41.02
220.0	3893	2633	40	6566	30.10	14.50	0.2	44.80
225	4073	2855	116	7044	30.91	15.50	0.46	46.87
230.0	4256	3076	397	7729	31.71	16.47	1.65	49.78
235	4441	3300	705	8446	32.51	17.44	2.97	52.92
240.0	4629	3527	970	9126	33.30	18.39	4.09	55.77
245	4819	3754	1156	9729	34.08	19.33	4.86	58.23
250.0	5012	3982	1276	10270	34.86	20.25	5.34	60.46
260.0	5403	4439	1375	11217	36.39	22.04	5.73	62.17
265	5602	4666	1389	11657	37.15	22.91	5.78	65.84
270.0	5803	4894	1395	12092	37.90	23.76	5.80	67.46
276.97	6087	5204	1399	12690	38.94	24.89	5.82	69.65

Некоторые из результатов наших расчётов, соответствующие стабильной, в том числе околоскритической, жидкости, приведены в таблицах 4.11 – 4.14.

Таблица 4.11

Термодинамика стабильной D₂O жидкости (276.97-640 K)

T K	C_c	C_{vib}	C_{inf}	C_{sum}^*	U_c	U_{vib}	U_{inf}	S_c	S_{vib}	S_{inf}
	J/(mol·K)				J/mol			J/(mol·K)		
276.97	43.235	40.95	0	84.18 ₅	5204	6087	0	24.89	38.94	0
280.0	43.01	41.20	0	84.21	5338	6211	0	25.37	39.39	0
290.0	42.544	41.97	0	84.51	5770	6627	0	26.89	40.84	0
300.0	41.093	42.69	0	83.78	6188	7050	0	28.30	42.28	0
310.0	39.507	43.36	0	82.87	6591	7480	0	29.63	43.69	0
320.0	37.833	44.00	0	81.83	6978	7917	0	30.85	45.08	0
330.0	36.107	44.60	0.01	80.72	7347	8360	0	31.99	46.44	0
340.0	34.357	45.16	0.03	79.55	7700	8809	0	33.04	47.78	0
350.0	32.602	45.69	0.04	78.33	8035	9263	0	34.01	49.10	0.00
360.0	30.854	46.20	0.06	77.11	8352	9723	1	34.91	50.39	0.00
370.0	29.123	46.67	0.07	75.86	8652	10187	1	35.73	51.66	0.00
380.0	27.416	47.13	0.09	74.64	8934	10656	2	36.48	52.91	0.01
390.0	25.738	47.56	0.12	73.42	9200	11130	3	37.17	54.14	0.01
400.0	24.096	47.97	0.14	72.21	9449	11608	4	37.81	55.35	0.01
410.0	22.496	48.36	0.18	71.04	9682	12089	6	38.38	56.54	0.02
420.0	20.946	48.74	0.23	69.92	9899	12575	8	38.90	57.71	0.02
430.0	19.452	49.11	0.29	68.85	10101	13064	11	39.38	58.86	0.03
440.0	18.017	49.46	0.36	67.84	10289	13557	14	39.81	60.00	0.03
450.0	16.645	49.79	0.46	66.89	10462	14053	18	40.20	61.11	0.04
460.0	15.332	50.12	0.56	66.01	10622	14553	23	40.55	62.21	0.05
470.0	14.076	50.44	0.67	65.19	10769	15055	29	40.87	63.29	0.07
480.0	12.868	50.74	0.79	64.40	10903	15561	36	41.15	64.36	0.08
490.0	11.700	51.04	0.93	63.67	11026	16070	45	41.40	65.41	0.10
500.0	10.565	51.32	1.08	62.97	11137	16582	55	41.63	66.44	0.12
510.0	9.457	51.61	1.24	62.31	11238	17097	67	41.83	67.46	0.14
520.0	8.376	51.88	1.42	61.68	11327	17614	80	42.00	68.46	0.17
530.0	7.329	52.15	1.62	61.10	11405	18134	96	42.15	69.45	0.20
540.0	6.327	52.41	1.83	60.57	11473	18657	113	42.28	70.43	0.23
550.0	5.389	52.67	2.06	60.12	11532	19182	132	42.38	71.40	0.27

560.0	4.529	52.92	2.31	59.76	11581	19710	154	42.47	72.35	0.31
570.0	3.759	53.17	2.58	59.51	11623	20241	178	42.55	73.29	0.35
580.0	3.080	53.41	2.88	59.37	11657	20774	205	42.61	74.21	0.40
590.0	2.482	53.64	3.21	59.33	11685	21309	236	42.65	75.13	0.45
600.0	1.951	53.87	3.59	59.41	11707	21846	270	42.69	76.03	0.51
610.0	1.499	54.09	4.05	59.64	11724	22386	308	42.72	76.92	0.57
620.0	1.221	54.29	4.61	60.12	11737	22928	351	42.74	77.80	0.64
630.0	1.413	54.49	5.36	61.26	11750	23472	400	42.76	78.67	0.72
640.0	2.757	54.67	6.56	63.99	11769	24018	459	42.79	79.53	0.81
641.0	3.000	54.70	6.73	64.43	11772	24073	466	42.80	79.62	0.82
642.0	3.269	54.72	6.94	64.93	11775	24127	473	42.80	79.71	0.83
643.0	3.567	54.74	7.18	65.49	11779	24182	480	42.81	79.79	0.84
644.0	3.895	54.76	7.47	66.12	11783	24237	487	42.81	79.88	0.85

$$*) C_{\text{sum}} = C_c + C_{\text{vib}} + C_{\text{inf}}.$$

Таблица 4.12

Термодинамика околокритической D₂O жидкости (400-643.89 К)

<i>I. T</i>	<i>C_{c12}</i> [*]	<i>C_{vib}</i>	<i>C_{inf}</i>	<i>C_{sum}</i> [*]	<i>C_{c3}</i> [*]	<i>U_c</i>	<i>U_{vib}</i>	<i>U_{inf}</i>	<i>S_c</i>	<i>S_{vib}</i>	<i>S_{inf}</i>
К	J/(mol·K)					J/mol			J/(mol·K)		
400.00	24.096	47.97	0.14	72.21	0	9449	11608	4	37.81	55.35	0.01
500.00	10.565	51.32	1.08	62.97	0	11137	16582	55	41.63	66.44	0.12
600.00	1.951	53.87	3.59	59.41	0.06	11707	21846	270	42.69	76.03	0.51
610.00	1.499	54.09	4.05	59.64	0.26	11724	22386	308	42.72	76.92	0.57
620.00	1.221	54.29	4.61	60.12	0.67	11737	22928	351	42.74	77.80	0.64
630.00	1.413	54.49	5.36	61.26	1.29	11750	23472	400	42.76	78.67	0.72
640.00	2.757	54.67	6.56	63.99	2.98	11769	24018	459	42.79	79.53	0.81
642.00	3.269	54.72	6.94	64.93	4.10	11775	24127	473	42.80	79.71	0.83
644.00	3.895	54.76	7.47	66.12	9.90	11783	24237	487	42.81	79.88	0.85

$$*) C_{c12} = C_{c1} + C_{c2}; C_{\text{sum}} = C_{c12} + C_{\text{vib}} + C_{\text{inf}}; C_{c3} = C_v[214] - C_{\text{sum}}.$$

Таблица 4.13

Составляющие теплоёмкости околокритической D₂O жидкости (400-643.89 К)

<i>T</i>	<i>C_{vib}</i>	<i>C_{c12}</i> [*]	<i>C_{inf}</i>	<i>C_{sum}</i> [*]	<i>C_v</i> [214]	<i>C_{c3}</i> [*]
К	J/(mol·K)					
400.00	47.97	24.096	0.14	72.21	72.0	0
500	51.32	10.565	1.080	62.965	62.8	
600.00	53.87	1.951	3.594	59.415	59.476	0.061

610.00	54.09	1.499	4.048	59.637	59.9	0.263
620.00	54.29	1.221	4.612	60.123	60.796	0.673
630.00	54.49	1.413	5.359	61.262	62.55	1.288
640.00	54.67	2.757	6.557	63.984	66.967	2.983
642.00	54.72	3.269	6.937	64.926	69.028	4.102
643.89	54.76	3.895	7.469	66.12	76.021	9.901

*) $C_{c12} = C_{c1} + C_{c2}$; $C_{\text{sum}} = C_{\text{vib}} + C_{c1} + C_{c2} + C_{\text{inf}}$; $C_{c3} = C_v [214] - C_{\text{sum}}$.

4.9.3.

ОСОБЕННОСТИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЁМКОСТИ ОКОЛОКРИТИЧЕСКОЙ D₂O В РАМКАХ МОДЕЛИ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ ЖИДКОСТИ

Как отмечалось, в широком интервале температур в составе изохорной теплоемкости необходимо учитывать инфинитную составляющую (C_{inf}), вклад которой в случае D₂O на линии насыщения жидкости в области околукритических температур достигает 7-8 Дж/(моль·К) (см. табл. 4.13) [195; 335; 336]. Как и в случае обычной воды, инфинитную составляющую теплоемкости D₂O жидкости связываем с движениями частиц золя (золь-фракцией (s) и эффективным числом степеней свободы (n) молекул воды в состоянии золя). Вспомним, что в таком случае величина C_{inf} предстаёт в виде (4.43):

$$C_{\text{inf}} = n \cdot (R/2) \cdot s.$$

Для оценки особенностей инфинитных движений молекул D₂O сравнивали расчетные и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_v) тяжелой воды. Значение n , найденное по формуле (4.43), оказалось равным 4.

Для учёта особенностей стремительного роста конфигурационной теплоёмкости C_c D₂O жидкости при приближении к критической температуре в работах [395; 354] в третье слагаемое (C_{c3}) формулы (4.33) добавлен коэффициент K_3 :

$$C_{c3} = K_3 \cdot R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln(4 \cdot g), \quad (4.44)$$

$$C_c = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^{4/3}) + K_3 \cdot R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln(4 \cdot g). \quad (4.45)$$

Значения конфигурационной теплоемкости D_2O жидкости по (4.45) представлены на рисунке 4.34 в сравнении с литературными данными.

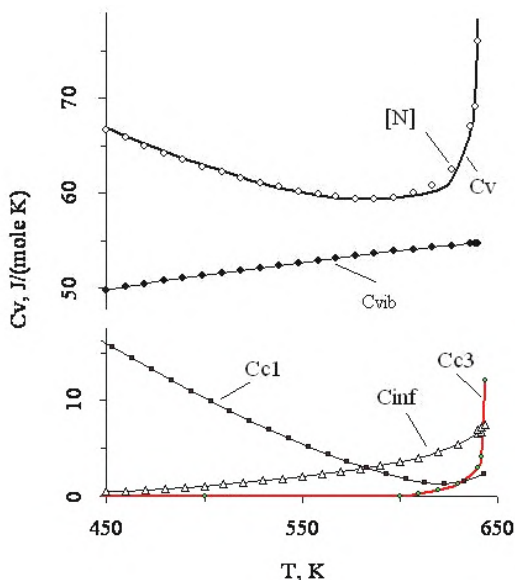


Рис. 4.34. Составляющие изохорной теплоёмкости (C_v , J/(mol·K))) D_2O жидкости в области околукритических температур (T , K), по нашим (C_v) и литературным (N [214]) данным: C_{vib} , C_{inf} , C_{c1} , C_{c3} – колебательная, инфинитная и конфигурационные составляющие изохорной теплоёмкости.

В области околукритических температур вклад второго слагаемого уравнения (4.45) существенно меньше третьего слагаемого, поэтому на рисунке 4.34 сумма второго и третьего слагаемых правой части уравнения (4.45) имеет обозначение C_{c3} .

Из рисунка 4.34 следует, что наибольшую крутизну в области температур, прилегающих к критической температуре D_2O (643,89 K [214]), имеет функция $C_{c3}(T)$. В случае H_2O жидкости функция $C_{c3}(T)$

изменяется подобным образом. Из сравнения расчетных и экспериментальных значений изохорной теплоемкости следует, что в случае H_2O коэффициент K_3 равен 1, а в случае D_2O – в 2 раза больше. Это следует из сравнения компонентов теплоемкости H_2O и D_2O при практически одинаковой температуре (табл. 4.14).

Таблица 4.14

Сравнение компонентов теплоёмкости H_2O и D_2O жидкости при околокритических температурах

T (К)	жидкость	размерность	C_{vib}	C_{inf}	C_{c1}	K_3	C_{c3}	C_v
644.00	H_2O	J/(mol·K)	51.3	6.7	3.8	1	8.0	69.8
	H_2O	%	73	10	5.5		11.5	100
643.89	D_2O	J/(mol·K)	54.7	7.5	2.9	2	12.2	77.3
	D_2O	%	71	10	4		15	100

В случае D_2O 643.89 К совпадает с критической температурой [214]. Из таблицы 4.14 следует, что в сравниваемых условиях доля колебательной составляющей, как в случае H_2O , так и D_2O , превышает 70 %. Вклад конфигурационной компоненты C_{c3} превышает таковой инфинитной составляющей C_{inf} , причём теплоёмкость C_{c3} в случае D_2O (15%) больше, чем в случае H_2O воды (11.5%). Резкий подъём функции $C_{c3}(T)$ при околокритических температурах классифицируется как высокотемпературный бозонный пик [354].

ЧАСТЬ II.
**БОЗОН-ФЕРМИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ
И КОНТРАСТЫ**

ГЛАВА ПЯТАЯ. ПРИРОДА РАЗЛИЧИЯ СВОЙСТВ МЕТАНА И ЭТАНА В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Как в случае H_2O и D_2O воды, на линии насыщения жидкости в температурных зависимостях изохорной $C_V(T)$ и изобарной $C_p(T)$ теплоемкостей метана и этана обнаруживаются различия. В случае метана на участке температур от температуры тройной точки до критической температуры отсутствуют максимумы рассматриваемых функций, тогда как в случае жидкого этана – имеются [214]. В случае всех четырех веществ тяжелые атомы более электроотрицательны, чем легкие атомы, поэтому атомы протия и дейтерия в сравниваемых веществах положительно заряжены. Сравнивая катионы протия H^+ и дейтерия D^+ , необходимо отметить, что первый из них относится к классу фермионов, тогда как катион дейтерия D^+ является бозоном. В связи с этим обстоятельством сравнительный анализ различий свойств H_2O и D_2O воды является более сложной задачей, чем сравнение свойств метана и этана [196-198].

5.1. СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И РАВНОВЕСИЕ ДВУХ ТИПОВ МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО МЕТАНА

Кластерные представления используются в моделировании свойств и структуры твердой [410], газообразной [405] и жидкой [406], [407] фаз метана. Параметры кластеров газовой фазы, полученные на основе квантово-химических расчетов структуры и энергетических характеристик, могут использоваться как при моделировании потоков в каналах самолетов, так и в диагностике структуры вихря и визуализации его положения в атмосфере [405]. В [407] получены соотношения в рамках дискретно-континуальной модели, на основании которых сделан вывод о проявлении ассоциации молекул в предкритической области жидкой фазы n-алканов. В работах Г.А. Мельникова с соавторами [406] кластерные представления используются в моделировании структурных, оптических и теплофизических свойств, теплоемкости,

ИК-спектров и вязкости метана. Несмотря на успешное применение кластерных представлений при моделировании разнообразных свойств и структуры жидкого метана, обнаруживаются задачи, требующие решения. К таковым можно отнести моделирование вариаций структуры жидкости в связи с образованием надмолекулярных соединений метана.

В данном исследовании остановимся на моделировании особенностей строения и структуры жидкого состояния метана в связи с синергетикой структурных единиц жидкости. Поставленная цель достигается в рамках развиваемой автором модели структурных единиц жидкости [194, 213] и теории перколяции [295].

5.1.1. ОСНОВЫ ФОРМАЛИЗМА МОДЕЛИ

Для решения поставленной задачи воспользуемся формализмом моделирования контракции воды в жидком состоянии [408, 409]. Синергетика структурных единиц жидкости сопровождается давлением (P_g), избыточным относительно равновесного (P_s) давления: $P_g = \sigma / (r \cdot g^{1/3})$, где σ – поверхностное натяжение; r – эффективный радиус молекул; g – число молекул в структурной единице [194; 195; 213].

Давление (P_g) возникает в жидкости в процессе образования структурных единиц, является одной из характеристик жидкости в условиях равновесия с насыщенным паром. Под действием давления (P_g) объем системы уменьшается. Увеличение концентрации частиц (n), соответствующее контракции жидкости, предложено характеризовать величиной $K = 1/\Delta \ln(n)$ [408, 409].

В случае линейной зависимости обратной величины изотермической сжимаемости (β_T) от давления ($d(1/\beta_T)/dP = C$, где C – постоянная) и характеристики несжатого состояния системы ($(1/\beta_T) = 0$) формула для оценки величины K при давлении (P_c) имеет вид [409]:

$$K_1 = k_{l.p.} \cdot K_f \cdot K_g, \quad (5.1)$$

где $K_g = (1 / (\beta_T \cdot P_c))$; P_c – сжимающее давление; $k_{l.p.}$, K_f – коэффициенты.

С другой стороны, из условия $d(1/\beta_T)/dP = C$ может быть определена сумма показателей ($m+n$) по уравнению Ми [412]:

$$m+n = 3 \cdot (C - 2), \quad (5.2)$$

где $E = A \cdot a^n - B \cdot a^m$; m, n, A, B – постоянные; E – энергия взаимодействия пары молекул на расстоянии a .

В случае тяжелой воды на линии насыщения жидкости результаты расчетов по (5.1) и (5.2) совпадают, когда $P_c = P_g$; $k_{l.p.} \approx 1$, а значения коэффициента K_f соответствуют константе равновесия двух типов молекул первой координационной сферы D_2O : $K_f = f_2/f_1$; f_1 и f_2 – фракция (доля) молекул типа 1 (в решетке [25; 394]) и типа 2 (вне решетки [25; 394]) соответственно [409]. Таким образом, в случае D_2O жидкости синергетика структурных единиц жидкости сопровождается дифференциацией свойств частиц воды. Частицы (молекулы) среды, например, расположенные на поверхностях близлежащих структурных единиц, проникают в междоузлия соседних. Это приводит к установлению равновесия молекул двух типов (по классификации [25; 394]) в первой координационной сфере молекул воды.

Для применения изложенной методики к исследованию жидкого состояния метана необходимо выбрать параметры расчетного уравнения для среднего числа молекул в надмолекулярных соединениях метана (g , по Френкелю [12, с. 304]). В качестве названия надмолекулярных соединений метана, как и в случае воды, используем предложенное Кирквудом [13] словосочетание «структурные единицы жидкости».

5.1.2.

ЛИНЕЙНАЯ ДИССИПАТИВНАЯ ФУНКЦИЯ КАК КРИТЕРИЙ МОДЕЛИ

Динамическое равновесие «пар – жидкость» и синергетика структурных единиц жидкости в ортобарных условиях связаны с диссипацией энергии. В связи с этим нами предложена и апробирована линейная диссипативная функция (ЛДФ) [194] (уравнение (4.3)):

$$Y = C_s / (\lambda \cdot g^{1/2}), \quad (5.3)$$

где C_s – скорость звука; λ – коэффициент теплопроводности.

Функция $Y(T)$ в случае H_2O воды имеет два линейных участка с высокими коэффициентами корреляции (0,99999), при экстраполяции которых в область низких температур нулевое значение величины Y достигается при температурах, соответствующих температуре стеклования и температуре кристаллизации ультразвуковой воды [194].

В данном случае ЛДФ по (5.3) используем для выбора расчетного уравнения значений чисел молекул в структурной единице жидкости,

полагая, что лучшему уравнению $g(T)$ соответствует наибольший температурный диапазон линейного участка функции $Y(T)$ с наибольшим коэффициентом корреляции.

Апробация различных уравнений $g(T)$, использованных для расчетов значений функции $Y(T)$, представлена на рисунке 5.1. Все необходимые для расчетов данные взяты по [214]. Кривой (y), представленной на рисунке 5.1, соответствует наиболее протяженный линейный участок при температурах 130-160 К с наибольшим коэффициентом корреляции (0,9999). При экстраполяции отмеченного участка (y) в область низких температур нулевое значение величины Y достигается при температуре, соответствующей температуре тройной точки метана (T_m). Линейная аппроксимация в случае других кривых (a, b, c, y_1 , y_2 , y_3), представленных на рисунке 5.1, имеет низкие значения коэффициента корреляции, причем с понижением значений последнего наблюдается и увеличение отклонения температуры нулевого значения Y (на линии тренда линейного участка) от температуры тройной точки метана. Для построения кривой (a) использованы параметры кластеров по [406]; b – по [12, с. 304], c – по приближенной формуле (2.15).

В случае кривых y , y_1 , y_2 , y_3 (рис. 5.1) расчетные формулы параметра (g) получены введением поправок в уравнение (2.15) по методике (2.52) [194, 213]:

$$\sigma_1 \cdot V / (r \cdot g^{1/3}) = K_{01} \cdot R \cdot T, \quad (5.4)$$

где $K_{01} = f_{01} \cdot (f_{02} - f_{03})$, f_{01} , f_{02} , f_{03} – коэффициенты; $f_{02} = \{1 - [\ln(2\pi g)] / (2g) + 1 / (2g) - 1 / (6g^2) + 1 / (90g^4) - \dots\}$; $f_{03} = P_s \cdot V / (R \cdot T)$; V , R , T – объем жидкости, газовая постоянная и температура (К); σ_1 – поверхностное натяжение:

$$\sigma_1 = \sigma + A_G / F, \quad (5.5)$$

где A_G – свободная энергия межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара; F – площадь поверхности молекул жидкости.

Для коэффициента f_{01} , который характеризует отклонение поверхностей структурных единиц от сферической формы, в первом приближении принято постоянное значение ($f_{01} = 0,866$) для всей области существования стабильной жидкости в ортобарных условиях. В случае $f_{01} = 0,866$ значение величины g жидкости при температуре тройной точки метана согласуется с числом молекул в надмолекулярных соединениях твердой фазы ($n = 32$), приведенным в литературе [410], и с

нашими оценками по методике [213] из соотношения значений плотностей твердой и жидкой фаз метана, взятых по [21; 411].

Кривые y , y_1 , y_2 , y_3 (рис. 5.1) различаются по методике оценки величины A_G в формуле (5.5). В случае (y) свободная энергия межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара (A_G) оценивалась по Е.С. Рудакову [252] графическим интегрированием P - V изотерм пара по данным [214]. Как отмечалось, в этом случае получены наилучшие характеристики линейного участка функции $Y(T)$. В случае кривых y_1 , y_2 и y_3 , построенных для сравнения с (y), использованы упрощенные методики расчета величины (A_G) в (5.5).

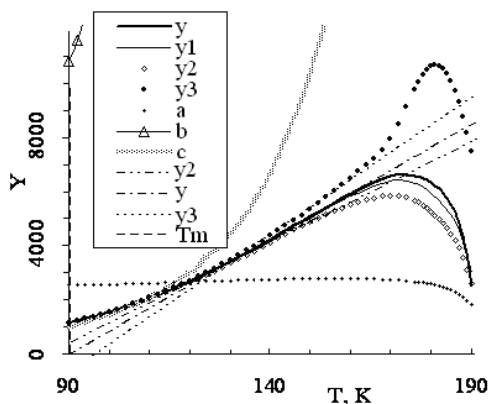


Рис. 5.1. Зависимость значений ЛДФ (Y , $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{Дж}$) от температуры (T , К): y , y_1 , y_2 , y_3 – по формулам (5.3) – (5.5) и линейные аппроксимации (y , y_2 , y_3) для области температур 130 – 160 К ; T_m – температура тройной точки; a [406], b [12, с. 304], c – по формуле (2.15).

При экстраполяции линейного участка в область низких температур нулевое значение Y достигается при температурах ниже температуры тройной точки метана в случае кривых y_1 и y_2 и при температуре выше тройной точки в случае кривой y_3 . Последнему случаю соответствует значение $A_G = 0$. В случае кривых y_1 и y_2 при оценке значений g в (5.4) – (5.5) использовали выражение $A_G = R \cdot T \cdot \ln(R \cdot T / (P_s \cdot V_s)) - K_s \cdot (R \cdot T - P_s \cdot V_s)$, где $K_s = 1$ для y_1 и $K_s = 1/3$ – для y_2 ; V_s – объем равновесного пара.

5.1.3. РАЗМЕРЫ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ МЕТАНА НА ЛИНИИ НАСЫЩЕНИЯ ЖИДКОСТИ

Структурные единицы CH_4 жидкости по своим размерам относятся к наночастицам: эффективный диаметр частицы при температуре тройной точки метана составляет 1.63 нм.

Найденные по уравнениям (5.4) – (5.5) значения чисел молекул в структурных единицах жидкости (g), соответствующие значениям величины y (рис. 5.1), представлены на рисунке 5.2. По мере повышения температуры значения g уменьшаются от $g \approx 38$ при температуре тройной точки, проходят через минимум $g \approx 0,82$ в области температуры 183 К и достигают значения $g \approx 1,5$ при критической температуре метана.

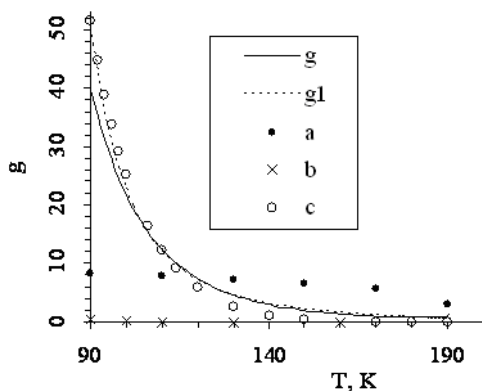


Рис. 5.2. Значения чисел молекул (g) в структурных единицах CH_4 жидкости при температурах (T , К): g – найдены по формулам (5.4) – (5.5); g_1 – (5.6); a – [406], b – [12, с. 304], c – по формуле (2.15).

Для сравнения на рисунке 5.2 приведены также результаты вычислений по приближённому уравнению (2.15) (c) и формулам, взятым из других работ (a [406]; b [12, с. 304]). Значения b в 36π раз меньше, чем по c . Данные a , соответствующие наиболее вероятным по [406], имеют некоторые отличия от результатов наших расчетов g как по величине,

так и по температурной зависимости. Аналогичное заключение следует и из сравнения значений g и c , однако значения $a(T)$ и $c(T)$ располагаются крестообразно друг относительно друга, а значения g , найденные по формулам (5.4) – (5.5), укладываются между ними во всем температурном интервале существования жидкого метана на линии насыщения жидкости.

Из анализа данных по вязкости (η) жидкого метана [214] с позиций модели структурных единиц жидкости следует, что в ортобарных условиях в широком интервале температур с данными [214] согласуются результаты расчетов по формуле

$$\eta \cong (3/8) \cdot (N \cdot h / (g \cdot V)) \cdot e^x \cdot (1 + (g \cdot e^{-x})^{1/3}), \quad (5.6)$$

где $x = \Delta\mu / (kT)$; $\Delta\mu = kT \cdot \ln(V_g/V) + A_G N$ – химический потенциал взаимодействия частиц жидкости; N – число Авогадро; h, k – постоянные Планка и Больцмана. Формула (5.6) отличается от таковой для вязкости воды [213] тем, что в случае метана в знаменателе формулы величина g находится в первой степени, тогда как в случае воды – во второй.

Приведенные на рисунке 5.2 значения (g_1) соответствуют формуле (5.6). Совпадение значений (g_1) и (g) в широком интервале температур можно рассматривать, как успешное моделирование вязкости CH_4 жидкости в ортобарных условиях с позиций модели структурных единиц жидкости. Это обстоятельство, а также рассмотренные выше особенности линейной аппроксимации значений ЛДФ, полученных по формуле (5.3), могут быть основанием применения модели для дальнейшего моделирования особенностей строения и структуры жидкого состояния метана.

5.1.4.

КОНТРАКЦИЯ ЖИДКОСТИ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛ МЕТАНА НА ДВА ТИПА

В формуле (5.1) величина $K_g = 1 / (\beta_T \cdot P_c)$ доступна для оценки из экспериментальных данных. Результаты расчета значений величины K_g при $P_c = P_g$ совместно с результатами расчетов сжимающего давления (P_g , МПа) представлены на рисунке 5.3 в зависимости от температуры (T , К).

По мере повышения температуры параметр K_g уменьшается от значения 30 при температуре тройной точки до единиц в области околокритических температур, в то время как функция $P_g(T)$ проходит через максимум в области 105 -115 К, при котором её значение достигает

24 МПа. При дальнейшем повышении температуры значения $P_g(T)$ уменьшаются до единиц МПа при критической температуре метана, что отражается в температурном ходе величины K_g , однако радикальных изменений в характере температурной зависимости величины K_g она не вызывает.

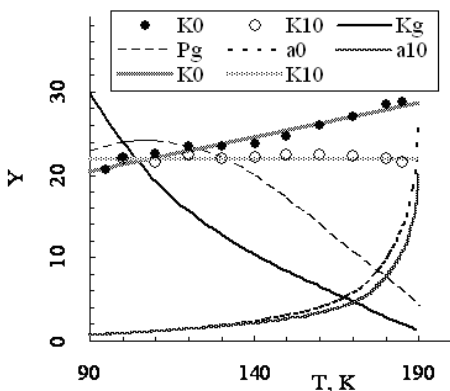


Рис. 5.3. Значения $(m+n)$ и K_g (Y) по формулам (5.1) – (5.2) (K_0 , K_{10}), сжимающего давления (P_g , МПа) и отношений K_0/K_g (a_0), K_{10}/K_g (a_{10}) для метана на линии насыщения жидкости (K_g , K_0 , P_g , a_0) и при давлении 10 МПа (K_{10} , a_{10}) в зависимости от температуры (T , К)

Найденные по формуле (5.2) значения суммы показателей $(m+n)$ по уравнению Ми представлены на рисунке 5.3 двумя сериями данных. Значения первой из них (K_0) относятся к линии насыщения жидкости; в области температур существования стабильного состояния жидкости они, оставаясь в пределах значений $K_0 = 20 - 29$, увеличиваются по мере повышения температуры по уравнению $K_0 = 13,14 + 0,0822 \cdot T$, где (T , К). Значения второй (K_{10}) относятся к давлению в области 10 МПа, практически не зависят от температуры, $K_{10} = 22,0$. Значения всех трех величин (K_g , K_0 и K_{10}) пересекаются в области температуры максимальных значений давления P_g .

Из сравнения полученных нами значений $(m+n)$ для линии насыщения жидкости ($K_0 = 20 - 29$) и для условий повышенного давления ($K_{10} = 22$) с литературными данными следует, что они вполне согласу-

ются: для метана приводятся уравнения, в которых $m+n = 21$, а для молекул типа CX_4 обсуждаются другие варианты, в том числе $m+n = 35$ [412].

Наибольшие значения величины K_g тоже согласуются с литературными данными, однако в соответствии с результатами моделирования контракции D_2O жидкости [408, 409] параметр K_g связан с $(m+n)$ соотношением $m+n \approx K_f K_g$, из которого может быть найден коэффициент K_f , имеющий смысл константы равновесия, $K_f = (m+n) / K_g$. Поскольку в нашем случае доступны две серии расчетных значений (K_0 и K_{10}) для величины $(m+n)$, то получим две серии значений константы равновесия (K_f) двух типов молекул метана в жидком состоянии: $K_{f0} = K_0 / K_g$ и $K_{f10} = K_{10} / K_g$.

Значения констант равновесия K_{f0} и K_{f10} , представленные на рисунке 5.3 кривыми a_0 и a_{10} , возрастают и расходятся по мере повышения температуры, что отражает влияние как температуры, так и объема на вероятность дифференциации молекул метана на два типа. Поскольку в числителе правой части равенства $K_f = f_2/f_1$ находится фракция молекул типа 2 («вне решетки», в положении «междуузлие»), а в знаменателе – молекулы типа 1 («в решетке», в положении «узел»), то температурный ход кривых a_0 и a_{10} свидетельствует о повышении *вероятности перехода* молекул из положения «узел» в положение «междуузлие».

5.1.5.

ФРАКЦИИ МОЛЕКУЛ МЕТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Используя соотношения $f_2 = 1 - f_1$; $f_1 = 1 / (1 + K_f)$ и найденные значения K_{f0} и K_{f10} для K_f , получим значения фракции f_2 на линии насыщения жидкости (f_2) и при давлении 10 МПа (f_{2b}). Аналогично – для фракции f_1 : f_1 – на линии насыщения жидкости и f_{1b} – при давлении 10 МПа.

Найденные значения фракций f_1 и f_2 представлены на рисунке 5.4 в зависимости от температуры (T , К) для условий линии насыщения (f_2, f_{2-1}, f_{2-2}) и при давлении 10 МПа (f_{1b}, f_{2b}). В случае ортобарных условий в температурной зависимости фракций имеется излом. Обнаруживаются два линейных участка. Линейная экстраполяция низкотемпературного участка (90-128 К, f_{2-1}) дает *нулевое значение при температуре 20-25 К*, а в случае высокотемпературного участка (128-179 К, f_{2-2}) – *нулевое значение фракции f_2 при температуре 0 К*. При повышении давления наблюдается уменьшение кривизны функций $f(T)$ преимуще-

ственно за счет «разворота» низкотемпературного участка. Это следует из сравнения кривых f_2 и f_{2b} , а также из того, что линейная экстраполяция фракции f_{1b} из области всего температурного диапазона существования жидкости при давлении 10 МПа дает значение 1 при температуре, близкой к 0 К.

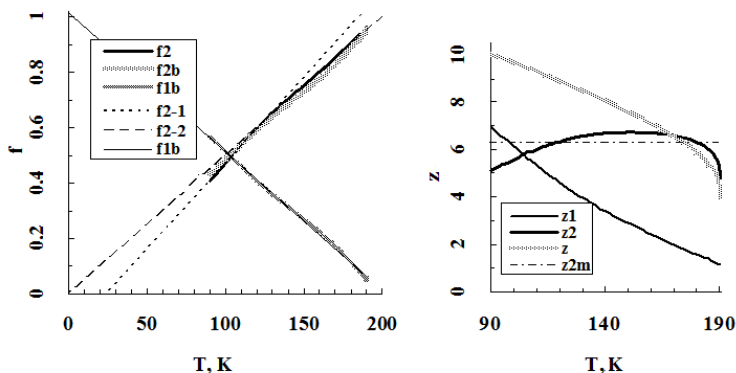


Рис. 5.4. Координационные числа z , z_1 , z_2 (z) и фракции молекул f_1 и f_2 (f) с линейной аппроксимацией f_1 (f_{1b}), f_2 (90-128 К (f_{2-1}), 128-179 К (f_{2-2})) на линии насыщения жидкости (f_2 , f_{2-1} , f_{2-2}) и при давлении 10 МПа (f_{1b} , f_{2b}) в зависимости от температуры T (К): z_{2m} – среднее значение z_2 .

5.1.6.

ВЕКТОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ СН₄ ЖИДКОСТИ

Воспользуемся методикой векторного анализа структуры жидкости, предложенной нами в работе [31]. В соответствии с этой методикой при постоянной температуре координационному числу z первой координационной сферы молекул жидкости соответствуют как алгебраическая сумма $z = n_1 + n_2$ чисел n_1 и n_2 , так и векторная сумма координационных чисел $z = z_1 + z_2$, в которых $n_1 = f_1 \cdot z$; $n_2 = f_2 \cdot z$; $z_1 = n_1 + 1$; $z_2 = n_2 + 1$. Векторы z , z_1 и z_2 образуют треугольник, углы которого находятся по теореме косинусов и могут количественно характеризовать структуру жидкости. Тип перколяции (по «узлам» или по «связям») характеризуют обратные величины чисел n_1 и n_2 ($p_1 = 1/n_1$; $p_2 = 1/n_2$) [84, с. 436].

Координационные числа молекул z первой сферы молекул жидкого метана имеются в работе Н.М. Путинцева [29, с. 62]. Используя соотношение $U_{\text{liq}} = (z/2) \cdot R \cdot T_{\text{кр}}$ по [29, с. 60], где $T_{\text{кр}}$ – критическая температура (К); U_{liq} – внутренняя энергия взаимодействия [252], и более современные экспериментальные данные по [214], мы повторили расчет значений z . По полученным значениям фракций (f_1, f_2) и z определили «состав» и угловые характеристики (Φ, Φ_1 и Φ_2 – противолежащие сторонам z, z_1 и z_2 углы треугольника) первой координационной сферы молекул метана.

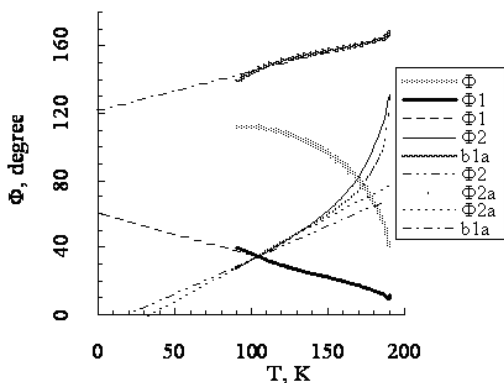


Рис. 5.5. Угловые характеристики (Φ , degree) структуры CH_4 жидкости в зависимости от температуры T (К): $\Phi, \Phi_1, \Phi_2, \Phi_{1a}, \Phi_{2a}$ – углы z, z_1, z_2 треугольника и линейные аппроксимации; $b_{1a} = 180^\circ - \Phi_{1a}$; Φ_{2a} и b_{1a} рассчитаны с использованием значений g_1 (по (5.6)).

Некоторые из полученных результатов оценок координационных чисел (z, z_1 и z_2) и угловых характеристик структуры жидкого метана на линии насыщения жидкости приведены на рисунках 5.4 и 5.5. Величины $z, z_1, z_2, \Phi, \Phi_1$ и Φ_2 получены с использованием значений g . Для сравнения на рисунке 5.5 приведены значения угловых характеристик $b_{1a} = 180^\circ - \Phi_{1a}$; Φ_{1a}, Φ_{2a} , полученные расчетами с использованием значений g_1 по формуле (5.6).

Из рисунка 5.5 следует, что угол Φ , противолежащий стороне z векторного треугольника, по сложной траектории уменьшается по

мере повышения температуры, в то время как угол Φ_1 практически линейно зависит от температуры и экстраполируется на значение 60° при температуре 0 К. Переход к другой серии значений чисел молекул (g_1) при оценке угловых характеристик не изменяет температурный ход величины Φ_1 : приведенные на рисунке 5.5 значения ($b_{1a} = 180^\circ - \Phi_{1a}$) укладываются на линию, проходящую через значение 120° при температуре 0 К. Значения Φ_2 и Φ_{2a} возрастают с повышением температуры. Линейная экстраполяция низкотемпературных участков этих величин на критическую температуру дает значение ($72^\circ \pm 4^\circ$).

Проявление значений углов 60° и 120° при температуре 0 К в случае величины Φ_1 означает, что молекулы типа 1 в процессе охлаждения CH_4 жидкости образуют *гексагональную упаковку*, в отличие от структуры твердой фазы, которая классифицируется как *гранецентрированная кубическая* [410]. Из отмеченных выше особенностей температурного хода величин Φ_2 и Φ_{2a} следует, что в процессе нагревания жидкости в области температур, прилегающих к температуре тройной точки, молекулы типа 2 образуют *пентагональную координацию*.

Этот результат подтверждается значениями z_2 , которые в низкотемпературной области близки к 5 (см. рис. 5.4), тогда как среднее значение z_2 (z_{2m}) для ортобарных условий близко к числу 6 и порог перколяции $p_2 \approx 0,2$. Это означает, что молекулы типа 2 в целом имеют порог перколяции по «узлам» *гексагональной упаковки*. Порог перколяции молекул типа 1 в низкотемпературной области (90-110 К) соответствует характеристике перколяции по «узлам» *гексагональной упаковки*.

5.1.7.

ТЕРМОДИНАМИКА ПЕРЕХОДА «УЗЕЛ-МЕЖДОУЗЛИЕ» МОЛЕКУЛ МЕТАНА

При наличии двух серий данных для константы равновесия имеется возможность оценить энергию перехода молекул из положения «узел» в положение «междоузлие».

Стандартную внутреннюю энергию перехода «узел-междоузлие» молекул метана U° находили по формуле

$$U^\circ = A^\circ + T \cdot (dV/dT) \cdot (dA^\circ/dV)_T - T \cdot dA^\circ/dT, \quad (5.7)$$

где $A^\circ = -RT \ln(K_R)$ – стандартная свободная энергия перехода «узел-междоузлие» молекул метана в ортобарных условиях.

Частную производную $(dA^\circ/dV)_T$ находили в конечных разностях, используя значения стандартной свободной энергии перехода «узел-

междоузлие» молекул метана в условиях давления 10 МПа и линии насыщения жидкости при температуре T .

Некоторые из полученных результатов приведены в таблице 5.1 для температурного диапазона 120-170 К, в которой S^0 – стандартное изменение энтропии перехода «узел-междоузлие» молекул метана в ортотарных условиях при температуре (T , К).

Таблица 5.1

Термодинамика перехода «узел-междоузлие» молекул метана

T , К	120	130	140	150	160	170
A^0 , J/mol	-387	-680	-1006	-1383	-1847	-2467
U^0 , J/mol	2210	1730	1450	1580	2400	4780
$T \cdot S^0$, J/mol	2590	2410	2460	2970	4340	7290
S^0 , J/(mol·K)	21,6	18,5	17,5	19,8	26,5	46,6

Из таблицы следует, что в области температур 130-150 К имеется *минимум внутренней энергии и энтропии перехода «узел-междоузлие»*, в области которого среднее значение U^0 составляет 1590 +/- 140 J/mol. Это значение практически совпадает с величиной $R \cdot T_{кр.} = 1584$ J/mol и с энергией эффективного парного потенциала, отсчитанного от дна потенциальной кривой (1620 J/mol [29, с. 59]). Относительное постоянство характеристик U^0 и S^0 перехода «узел-междоузлие» может быть *одной из причин линейности* ЛДФ по формуле (5.3) и функций $f(T)$ фракций двух типов молекул метана в рассматриваемой области температур.

Структурные единицы метана имеют размеры наночастиц. Синергетика таких частиц сопровождается дифференциацией «состава» жидкости на два типа молекул. С ростом температуры вероятность перехода молекул типа 1 в положение молекул типа 2 («узел-междоузлие») повышается. Оригинальным векторным моделированием установлено, что молекулы типа 1 в процессе охлаждения формируют гексагональную упаковку, в отличие от структуры твердой фазы. Молекулам типа 2 в целом соответствует порог перколяции по «узлам» гексагональной упаковки, однако при нагревании (при 90-110 К) проявляется пентагональная координация. Минимальная внутренняя энергия перехода «узел-междоузлие» составляет 1590 +/- 140 J/mol.

5.2.

СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ОБРАТИМЫЕ ПЕРЕХОДЫ «КВАНТОВЫЙ ГАЗ – КОНДЕНСАТ» ЭТАНА

Группы CH_3 молекулы жидкого этана могут совершать конформационные колебания друг относительно друга [414; 415; 422; 425; 427]. Однако в теплопроводности твердого этана не обнаруживаются особенности, связанные с вращением метильных групп. Перенос энергии моделируется низкочастотными фононами и высокочастотными «диффузными» модами [415]. Свойства структуры твердой фазы в значительной мере сохраняются и в жидком состоянии этана в области температур, прилегающих к температуре тройной точки [425], имеющей относительно низкое значение (90,352 К [214]). Изобилие атомов водорода на поверхностях несферической и в то же время компактной молекулы C_2H_6 в условиях не размытой тепловым движением структуры жидкости является привлекательным фактором для моделирования явлений образования протонных пар, а также кластеров с числом атомов три и более. Возможность существования низкоэнергетических систем, состоящих из трёх резонансно взаимодействующих частиц, получила обоснование в работах В.Н. Ефимова [149; 420] для ядерных процессов. Кластеры, состоящие из трёх [420] и более [423; 426] частиц (резонансы Ефимова), проявляются в интерференции ультрахолодных атомов в состоянии разреженных газов [434]. Проявление протонных пар в конденсированной фазе установлено в случае воды [34; 354] в рамках модели структурных единиц жидкости [194; 213; 278] и теории идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421]. Отмеченные [194; 213; 344; 354], а также получившие развитие [31; 195] и применение в исследовании метана [196] методики используются в работах [197; 198] и данном исследовании с целью моделирования структуры и проявлений резонансов Ефимова в жидком состоянии этана.

5.2.1.

НЕКОТОРЫЕ ПОНЯТИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В качестве критерия оценки возможного образования резонансов Ефимова в жидком состоянии этана используем значение массы кластера, содержащего n не связанных химически, резонансно взаимодействующих частиц. С увеличением числа частиц в кластере масса кластера возрастает. Взаимодействующие два и более кластера образуют

систему. Приведённая масса системы меньше массы лёгкого кластера и уменьшается с увеличением числа кластеров (например, одинаковых по массе). Значения масс кластеров и систем при различных температурах будем называть спектрами масс.

Масса частиц представлена в атомных единицах массы (а. е. м.).

Использованные значения массы атома водорода (1,00794) и протона (1,00739) соответствуют природному изотопному составу водорода.

5.2.2.

МАСС-СПЕКТРЫ ЧАСТИЦ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОЯВЛЕНИЯ БЭК

Условия, необходимые для появления бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК), в наиболее простой форме представлены в формуле критической температуры (T_c) появления БЭК [413, с. 30]:

$$T_c = (h^2 / (2 \cdot \pi \cdot m \cdot k)) \cdot (n / 2,612)^{2/3}, \quad (5.8)$$

где m , n – молекулярная масса и концентрация частиц системы (газа); h , k – постоянные Планка и Больцмана.

Если в формулу (5.8) подставить молекулярную массу этана и характеристики жидкости при температуре тройной точки ($T_{тр}$), то получим значение величины (T_c) на 90 К ниже температуры $T_{тр}$. Следовательно, значения критической температуры (T_c) могут быть в пределах температур (T , К) существования стабильного состояния жидкости в том случае, когда значения m существенно меньше молекулярной массы этана. Представляя m в (5.1) в качестве неизвестной переменной величины, приравнявая температуры (T_c) и (T), подставляя известные величины и переходя к атомным единицам массы (а. е. м.), получим

$$m(1) = 1,08521538 \rho^{2/5} / T^{3/5}, \quad (5.9)$$

где ρ – плотность (в $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$); $m(1)$ – имеет размерность (а. е. м.).

Значения $m(1)$ по (5.9) соответствуют «одноатомной» системе, в которой не предполагается проявление каждого атома молекулы как самостоятельной частицы. При учёте всех (N) атомов молекулы получим формулу

$$m(N) = N^{8/5} \cdot m(1). \quad (5.10)$$

В случае этана $N = 8$; $m(N) = m(8) = 8^{8/5} \cdot m(1) = 27,857618 \cdot m(1)$.

Формулы (5.8) и (5.9) – (5.10) соответствуют критической температуре (T_c) появления БЭК. В таком случае энергия основной части ча-

стиц конденсата больше нулевой; частицы в состоянии с нулевой энергией практически отсутствуют [416, с. 614]. Спектры масс по (5.9) и (5.10) являются характеристикой конденсированной фазы, плотность которой используется в расчётах. Значения $m(1)$ и $m(8)$ (см. рис. 5.6) получены подстановкой в формулы (5.9) и (5.10) данных [214] для линии насыщения C_2H_6 жидкости, значения $m(1)_s$ и $m(8)_s$ – данных для твёрдой фазы по [414].

Значения $m(1)$ и $m(8)$ связаны постоянным коэффициентом в формуле (5.10), естественно, что в температурной зависимости этих величин (рис. 5.6) имеется много общего: обе величины уменьшаются по мере повышения температуры; наиболее высокие коэффициенты корреляции соответствуют полиномам 16-й степени, линии тренда которых при экстраполяции в низкотемпературную область повторяют формы кривых, соответствующих твердой фазе $m(1)_s$ и $m(8)_s$.

5.2.3.

КЛАССИФИКАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОВ ПО УРОВНЯМ ЭНЕРГИИ

В данной работе моделируется резонансное взаимодействие частиц C_2H_6 жидкости на разных уровнях энергии равновесного одноатомного квантового газа. Методика дифференциации частиц конденсата по энергиям без использования модельных потенциалов апробирована в случае H_2O и D_2O воды в работах [34;352-354; 395; 444]. Согласно методике [197; 198] энергия конфигурационных колебаний $E_c = m \cdot (C_{зв})^2$ частиц жидкости, участвующих в обратимых переходах «квантовый газ – БЭК», приравнивается значениям энергии колебаний частиц равновесного квантового газа $E_{i.g.} = (C_p/C_v) k \cdot T$, где $C_{зв}$ – скорость звука в жидкости; C_p/C_v – показатель адиабаты; C_p и C_v – изобарная и изохорная теплоемкость квантового газа. В данной работе в качестве неизвестной величины выбираем значение массы частиц жидкости

$$m = (C_p/C_v) \cdot kT / (C_{зв})^2, \quad (5.11)$$

которая, как и энергия колебаний частиц равновесного квантового газа, оказывается в зависимости от показателя адиабаты.

Для дифференциации (и индекса обозначений) массы частиц жидкости m по формуле (5.11) используем четыре уровня энергии [197; 198; 354], которым соответствуют значения адиабаты равновесного

квантового газа: $(C_p/C_v)_1 = 1$ – уровень (1) для квантового газа с критической адиабатой; $(C_p/C_v)_2 = 3/2$ и $(C_p/C_v)_3 = (5/3)$ – уровни насыщенного (2) и предельного ненасыщенного (3) идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421]; $(C_p/C_v)_4 = 2 \cdot \pi$ – уровень (4) квантового газа с тепловой длиной волны частиц.

Значения m_2 , m_3 , m_4 для C_2H_6 жидкости на линии насыщения, полученные подстановкой в формулу (5.4) данных по [214], приведены на рисунке 5.6 в зависимости от температуры (T , К).

5.2.4.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ C_2H_6 ЖИДКОСТИ

Для интерпретации масс-спектров в широкой области температур необходима дополнительная информация о строении жидкости. В работах [197; 198] для этих целей использовали особенности температурной зависимости теплоёмкости C_2H_6 жидкости на линии насыщения (см. рис. 5.7) и результаты оригинальной методики векторного анализа структуры C_2H_6 жидкости, которая предложена нами в работе [31], дополнена [347; 351] и апробирована в случае H_2O [31], D_2O [195; 347; 351] и CH_4 [196].

Синергетика структурных единиц сопровождается контракцией жидкости, в процессе которой молекулы, находящиеся на поверхностях структурных единиц, проникают в междоузлия соседних частиц. Происходит дифференциация молекул на два типа (в «узлах» – тип 1 и «междоузлиях» – тип 2). Молекулы типа 1 характеризуются фракцией (долей, f_1) и координационными числами (z_1). Характеристики молекул типа 2 имеют обозначения f_2 , z_2 . Фракции связаны формулой $f_1 + f_2 = 1$. Векторная сумма координационных чисел (z_1 , z_2) молекул двух типов совпадает с координационным числом молекул первой координационной сферы (z) жидкости. Угол (F_1), противолежащий стороне (z_1) в треугольнике, образованном векторами (z , z_1 , z_2), находится по теореме косинусов. Контракция жидкости связана с давлением $P_g = \sigma/(r \cdot g^{1/3})$, где σ – поверхностное натяжение, r – радиус молекул и g – число молекул в структурной единице.

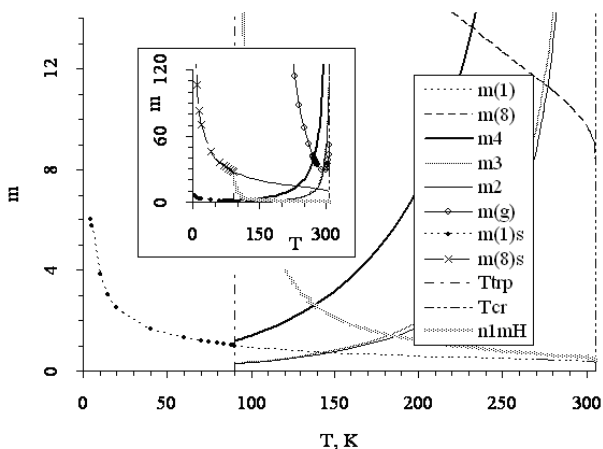


Рис. 5.6. Зависимость от температуры (T , К) найденных по формулам (5.9) – (5.11) модельных значений масс (m) частиц этана C_2H_6 на линии насыщения жидкости (m_g , $m(1)$, $m(8)$, m_2 , m_3 , m_4) и твёрдой фазы ($m(1)_s$, $m(8)_s$); структурных единиц (m_g); для уровней энергии тепловой длины волны (m_4), равновесного насыщенного (m_2) и предельно ненасыщенного (m_3) квантового газа по Эйнштейну [421]; для одноатомной ($m(1)$, $m(1)_s$) и 8-атомной ($m(8)$, $m(8)_s$) модели жидкости при условиях появления БЭК (T_{cr} , T_{tp} – критическая и тройной точки температура соответственно)

Методика оценки значений (g), использованная в данной работе, совпадает с таковой [196] с той лишь разницей, что значение коэффициента f_{01} в соотношении ((5.4), [196]) принято равным 1. Для оценки коэффициента f_{01} рассчитывали значение величины (g) при температуре тройной точки этана ($g = 413$) по методике [213] из соотношения значений плотностей твердой и жидкой фаз этана, взятых по [214; 414; 419; 427]. С ростом температуры число молекул в структурных единицах этана проходит через минимум при 290-300 К. Значения массы структурных единиц (m_g), соответствующие области температур минимума $g(T)$, приведены на рисунке 5.6.

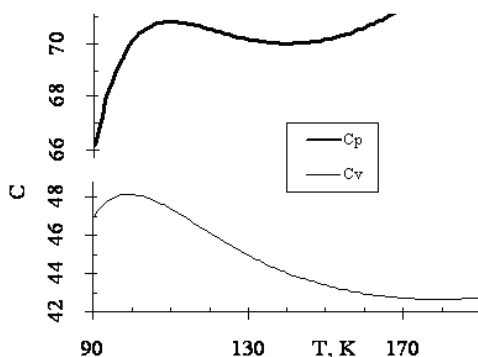


Рис. 5.7. Теплоёмкость (C , Дж/моль) изобарная (C_p) и изохорная (C_v) на линии насыщения C_2H_6 жидкости по данным [214] при температурах (T , K)

Наибольшие различия структуры этана и метана [196] на линии насыщения жидкости проявляются в температурной зависимости угловых характеристик. В случае этана линия тренда ($F_I(T)$) угла, противоположащего стороне z_I , имеет линейные участки и изломы. Линейным участкам соответствуют высокие значения коэффициента корреляции (r^2). На рисунке 5.8 приведены значения r^2 в виде отклонения от 1 ($Y = (1 - r^2) \cdot 10^4$) для функции ($F_I(T)$). Коэффициент (r^2) оценивали по 50 точкам. Значения F_I определяли через каждые 0,2 K. Приведённые на рисунке 5.8 значения, таким образом, относятся к интервалу температур 10 K. Отличие касается лишь одной точки, выделенной на рисунке 5.8, для которой использован интервал 0,2 K. В каждом случае при определении коэффициента корреляции (r^2) получали линейное уравнение $F_I = A_0 + A_I \cdot T$, в котором коэффициенты (A_0 , A_I) сложным образом зависят от температуры. Значения коэффициента A_0 приведены на рисунке 5.9.

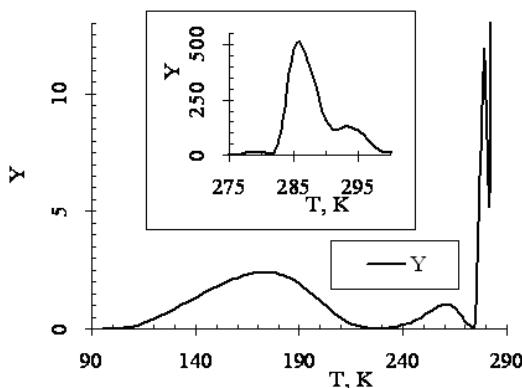


Рис. 5.8. Коэффициент корреляции (r^2), представленный в виде отклонения от единицы $(1-r^2) \cdot 10^4$, (Y) линейности температурной функции угла ($F_I(T)$), противолежащего стороне z_1 векторного треугольника координационных чисел z , z_1 и z_2 этана на линии насыщения жидкости в зависимости от температуры (T , K)

Для интерпретации масс-спектров, полученных в данной работе, численные значения массы «привязывали» к экстремумам в температурных зависимостях теплоёмкостей и угловых характеристиках структуры. Из рисунка 5.7 следует, что в случае теплоёмкости этана на линии насыщения жидкости имеются две температуры, соответствующие максимумам, и две – минимумам теплоёмкости. Максимумы прилегают к температуре тройной точки, а минимумы находятся в более высокотемпературной области. Наиболее удалён от температуры тройной точки минимум $C_V(T)$. При дальнейшем повышении температуры значения C_p и C_V возрастают.

Максимальным значениям коэффициента корреляции r^2 , представленным на рисунке 5.8, соответствуют нулевые значения Y , которые периодически повторяются по мере повышения температуры. Первый максимум (r^2) «прилегает» к температуре тройной точки, подобно максимумам теплоёмкости. Второму и третьему – соответствуют температуры 228 и 274,2 K.

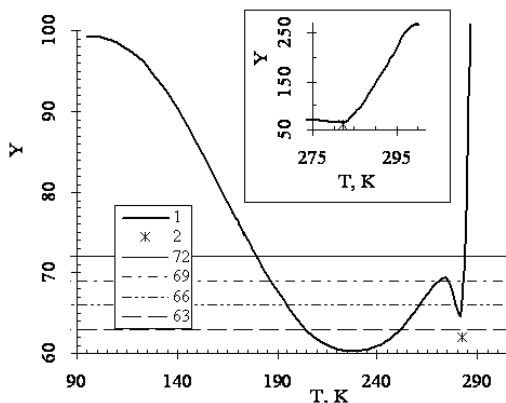


Рис. 5.9. Коэффициент A_0 (Y , градус) линейного уравнения температурной зависимости угла $F_1(T)$, противолежащего стороне z_1 треугольника векторов координационных чисел z , z_1 , z_2 C_2H_6 жидкости на линии насыщения в зависимости от температуры (T , К): для построения использованы 50 точек в интервале температур 10 К (1) и две точки в интервале 0,2 К (2); 72 – угол, характерный пентагональной упаковке; 63, 66, и 69 – значения углов (градус) в промежутке от 60° до 72° .

Область температур *первого минимума* функции $r^2(T)$ (130-200 К), более глубокого и протяжённого по сравнению со вторым, практически перекрывается с областью температур *минимума теплоёмкости* C_v . Волнообразные изменения структуры жидкого этана наиболее ярко проявляются в значениях коэффициента A_0 , представленного на рисунке 5.9. Коэффициент A_0 характеризует структуру, которую формируют в процессе охлаждения жидкости молекулы типа 1, находящиеся в узлах решетки. При температурах, соответствующих максимумам $r^2(T)$, система «стремится формировать» гексагональную упаковку, которой соответствует характерный угол 60° . Для областей температур минимума $r^2(T)$ более характерна пентагональная координация, которой соответствует угол 72° .

Структуре, которая формируется при охлаждении жидкости в области температур тройной точки, соответствует угол, близкий к 100° . Это значение соответствует среднему геометрическому характерных

углов (90° и 109°) объёмно центрированной кубической решетки, которая обнаружена в твёрдой фазе при температурах, близких к тройной точке этана [414; 418; 427].

5.2.5.

СОВПАДЕНИЯ И ПЕРЕСЕЧЕНИЯ МАСС-СПЕКТРОВ

Линия тренда значений $m(I)$ (см. рис. 5.6) пересекает кривую $m_3(T)$, соответствующую предельному ненасыщенному квантовому газу по Эйнштейну [421], при температуре 139 К, которая совпадает с температурой минимума изобарной теплоёмкости $C_p(T)$ (см. рис. 5.7). Пересечение спектров $m(I)$ и $m_2(T)$ находится при 145 К – попадает в область температур начала температурного подъёма значений $C_p(T)$. Тем не менее *соотношение значений $m(I)$ и m_2* проявляется при температурах минимума теплоёмкости, что подробно рассмотрено в разделе «масс-спектры и минимумы функций $C_p(T)$ и $C_v(T)$ ». В альтернативном случае значения $m(I)$ могут быть получены как приведённые массы системы двух тел (1Н; $n1mH$), первое из которых имеет массу атома водорода, тогда как масс-спектр $n1mH(T)$ имеет три замечательных пересечения (см. рис. 5.6): при температуре тройной точки значение $n1mH$ совпадает с $m(8)$ (первое пересечение), по мере повышения температуры $n1mH$ резко уменьшаются, в области температур перехода в более спокойный режим температурного падения испытывают второе пересечение (с кривой $m_4(T)$) и третье – с кривыми $m_3(T)$ и $m_2(T)$. Первое пересечение не требует комментариев. Второе и третье соответствуют температурам минимума теплоёмкости (см. рис. 5.7): низкотемпературное пересечение соответствует температуре минимума функции изобарной $C_p(T)$, а высокотемпературное – изохорной $C_v(T)$ теплоёмкости.

В то время как $m(I)$ и $m(8)$ уменьшаются по мере повышения температуры, значения m_2 , m_3 , m_4 возрастают (в ортобарных условиях в 379 раз при повышении температуры от тройной точки ($90,352$ К) до критической температуры ($305,33$ К)). Пересечения линии тренда температурной зависимости значений $m(8)$ наблюдаются при температурах 230 К (с линией $m_4(T)$, рис. 5.6) и 274 К с кривыми $m_3(T)$ и $m_2(T)$. Оба значения совпадают с температурами максимумов коэффициента корреляции g^2 , представленного на рисунке 5.8, которые, в свою очередь, соответствуют температурам наиболее линейных участков температурной зависимости значений угла $F_I(T)$, противолежащего стороне z_I

треугольника, образованного векторами z , z_1 , z_2 координационных чисел C_2H_6 жидкости на линии насыщения.

5.2.6.

МАСС-СПЕКТРЫ И БОЗОННАЯ ПРИРОДА МАКСИМУМОВ ТЕПЛОЁМКОСТИ

Причины возникновения экстремумов теплоёмкости (и других функций) в связи с масс-спектрами необходимо искать в особенностях модельных систем, поскольку из рисунка 5.6 следует, что в самих масс-спектрах таковые отсутствуют. При температурах от тройной точки до 122 К масса частиц с тепловой длиной волны (m_t) меньше числа 2 и может моделироваться как приведенная масса системы двух и более кластеров, в которой лёгкий кластер содержит два протона (или атома водорода) – «*2H-системы*». Установленное в данной работе проявление протонных пар в теплоемкости C_2H_6 жидкости согласуется с выводами [34; 354] для воды. Однако между двумя сравниваемыми фактами имеются различия: протонные пары H_2O воды проявляются на уровне энергии квантового газа по Эйнштейну, а в случае C_2H_6 жидкости – на уровне квантового газа с тепловой длиной волны. Отмеченное различие не изменяет квантовую природу протонной пары – в том и другом случае протонная пара относится к классу бозонов. В связи с этим максимум теплоемкости C_2H_6 жидкости при температуре 99 К может рассматриваться как «*бозонный пик*».

Бозонный вклад в теплоемкость при температурах в области максимума $C_v(T)$ («*бозонная природа*») подтверждается также повышением *чётности модельной системы* по мере повышения температуры и приближения к максимуму $C_v(T)$ в области низкотемпературного крыла: при температуре тройной точки модельная система имеет *чётно-нечётный* состав (2Н; 3Н), а в непосредственной близости к максимуму $C_v(T)$ – *чётно-чётный* – (2Н; 4Н). Система (2Н; 4Н) является *критической чётно-чётной* системой: в следующей (2Н; 6Н) системе имеются «вероятностные проблемы», так как *суммарное число атомов водорода* выходит за пределы числа их в *двух метильных группах*, следствием чего может быть понижение теплоёмкости. В эквивалентной системе (3Н; 3Н) такие проблемы отсутствуют, но имеются чисто квантовые причины возможности понижения теплоемкости жидкости. Кластеры 3Н содержат нечетное число атомов водорода или протонов. В последнем случае (который более вероятен из-за различия электроотрицательностей атомов водорода и углерода) кластеры 3Н

(или некоторые из них) могут быть отнесены к числу фермионов. Интерференция фермионов приводит к понижению амплитуды колебаний частиц [417, с.31], следствием чего может быть затухание колебаний частиц и понижение теплоемкости жидкости.

Понижение изохорной теплоемкости с ростом температуры происходит столь интенсивно, что это существенно влияет на температурный ход изобарной теплоемкости $C_p(T)$ жидкости, которая вслед за теплоемкостью $C_v(T)$ уже при температурах выше 109,7 К начинает уменьшаться по мере повышения температуры. При 109,7 К значение $m_4 = 1,6381$ моделируется системой (2Н; 10Н; 2М), в которой *сумма атомов водорода* (в кластерах 2Н; 10Н) равна 12, что *соответствует двум молекулам этана*. При дальнейшем увеличении числа атомов водорода системы как *чётно-чётной* возникают вероятностные проблемы вовлечения в *когерентное движение* атомов третьей молекулы, то есть система критическая. В области максимумов $C_v(T)$ и $C_p(T)$ модельные системы m_4 -спектра являются *подобными* и характеризуются как *чётно-чётные критические по водороду* (C_v – на моно-, C_p – бимолекулярных уровнях), что *доказывает бозонную природу максимумов* теплоемкости C_2H_6 жидкости на линии насыщения.

5.2.7.

МАСС-СПЕКТРЫ И ПРИРОДА МИНИМУМОВ ФУНКЦИЙ $C_p(T)$ И $C_v(T)$

При температуре 178,6 К, которая по данным [214] попадает в область минимума $C_v(T)$, значение m_2 (1,2073) в два раза превышает величину $m(1)$ (0,6039). Отметим, что при этом значение m_4 соответствует массе *пяти атомов водорода* и может быть получено как приведённая масса системы двух кластеров, масса первого из которых равна массе *шести атомов водорода (протонов)*, а второго – массе одной молекулы этана (6Н; 1М).

Проявление шестиатомного «резонанса Ефимова» (6Н), как и *10-атомного* (10Н), уже само по себе, представляет важное для квантовой механики явление. Однако не менее важно то, что добавление ещё одного кластера (1М) к системе (6Н; 1М) вызывает *декогеренцию* кластера 6Н и повышает *вариабельность* модельной системы. Значения приведённой массы вслед за вариациями состава модельной системы скачкообразно достигают таковых для частиц предельного ненасыщенного одноатомного квантового газа по Эйнштейну $m_3(T)$ при тем-

пературах минимума теплоёмкости C_v жидкого этана. Например, *нечётно-нечётной* системе (3Н; 3Н; 1М; 1М) (или (3Н; 3Н; 1СН₃)) соответствуют значения приведённой массы от 1,3731 до 1,3738. Нижний предел получен при оценке массы кластера 3Н по массе протона, верхний – атома водорода. Оба результата соответствуют значениям величины m_3 в области температур минимума $C_v(T)$, а при увеличении числа кластеров с массой молекулы этана в модельной системе – смещаются к линии тренда $m_2(T)$ в рассматриваемой области температур. В пределе – при достижении значений спектра масс $m_2(T)$ в области температур минимума $C_v(T)$ – модельная система состоит из двух кластеров 3Н и пяти кластеров 1М. При этом приведённая масса пяти кластеров 1М (6,0138) близка половине атомной массы углерода и модельная система может быть заменена эквивалентной (3Н; 3Н; 1С; 1С), в которой *суммарная масса* кластеров совпадает с молекулярной массой этана. В случае, когда в модельной системе (3Н; 3Н; 1С; 1С) кластеры 3Н состоят из протонов, а кластеры 1С – из атомов углерода с зарядом -3, приведённая масса оказывается равной 1,20733, совпадающей с m_2 при температуре 178,6 К. Значение, равное половине массы 1,20733 (0,60367), совпадает с $m(1)$ при этой же температуре. Следовательно, при температуре минимума изохорной теплоёмкости на линии насыщения жидкости масса m_2 *частиц конденсата*, участвующих в *обратимых переходах в равновесный насыщенный идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну*, может быть найдена как приведенная масса модельной системы (3Н; 3Н; 1С; 1С). При той же температуре в условиях появления БЭК масса частиц $m(1)$, рассчитанная по формуле (5.2), может быть получена как приведённая масса *двух модельных систем* того же состава, что и для m_2 (3Н; 3Н; 1С; 1С).

Нечётность по водороду и вариабельность модельных систем при температурах минимума $C_v(T)$, которые подробно рассмотрены выше, являются основными свойствами модельных систем и при *температурах минимума $C_p(T)$* (139,8 К). Например, значение $m_4 = 2,6848$ в этих условиях моделируется системами: (3Н; 1М-6Н), (4Н; 8Н), (5Н; 7Н; 1М), ((6Н; 6Н) \equiv 3Н; 1М-6Н). Проявление систем *без «водородных» кластеров* (например, только с «метильными» кластерами) характеризует модельные системы при *температурах минимумов $C_p(T)$ и $C_v(T)$* (и более высоких) как *вариабельные*.

При постоянной температуре m_2 , m_3 и m_4 связаны друг с другом постоянством отношений показателей адиабаты; причём средние значения m_2 и m_3 практически в 4 раза меньше, чем m_4 . Следовательно, обнаруженный при температурах минимума $C_V(T)$ механизм переходов масс-спектров $m_4(T) \leftrightarrow m_3(T)$ и $m_4(T) \leftrightarrow m_2(T)$, основанный на модифицировании модельной системы, имеет универсальный характер.

5.2.8.

МАСС-СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ЖИДКОГО ЭТАНА

Модельные системы масс-спектра m_4 , соответствующие температурам максимумов r^2 , можно *сравнивать по трём точкам*, две из которых находятся на расстоянии ± 5 К от температуры максимума r^2 , поскольку последний определялся на участке 10 К. Такое сравнение даёт для модельных систем при 228 ± 5 К ряд (1CH₃; 3CH₃), (1CH₃; 5CH₃), (1CH₃; 13CH₃), который *повторяется* при 274,2 ± 5 К (2М; 3М), (2М; 5М), (2М; 13М) и при 96,6 ± 5 К – (1.5Н; 3(2Н)), (1.5Н; 5(2Н)), (1.5Н; 13(2Н)). В последнем случае вторые кластеры состоят из протонных пар и классифицируются как бозоны, тогда как первый кластер может быть представлен эквивалентными системами (2Н; 6Н) и (3Н; 3Н), которые, как уже отмечалось, не эквивалентны с позиций квантовой механики: в первом случае преобладают свойства бозонов, во втором – фермионов.

Квантовые волновые масс-спектры частиц жидкого этана, соответствующие уровням энергии частиц квантового газа по Эйнштейну и тепловой длине волны, моделируются системами из двух и более кластеров (атомов, «резонансов» с $N = 2-13$ и более) преимущественно водородного состава в области температуры тройной точки и более тяжёлых частиц (CH₃, C₂H₆) – при более высоких температурах. Бозонная природа максимумов теплоёмкости характеризуется системами: чётными по числу атомов водорода при температурах максимумов теплоёмкости и нечётными переменными – в области минимумов теплоёмкости. Линейные участки температурной функции угловой характеристики структуры жидкости могут быть интерпретированы рядами модельных систем, содержащих протонные пары при температуре 97 К, частицы CH₃ при 228 К и C₂H₆ при 274 К.

ГЛАВА ШЕСТАЯ.

КОНЦЕПЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАСС-СПЕКТРОВ «БЭК — КВАНТОВЫЙ ГАЗ»

Проблеме различия свойств H_2O и D_2O воды в жидком состоянии посвящено существенно больше работ с участием автора данного исследования, чем в случае метана и этана. Это свидетельствует о сложности задач, которые включает рассматриваемая проблема. Существенный прогресс в решении проблемы наметился на основании концепции взаимодействия масс-спектров жидкости [35], в соответствии с которой удалось разработать необходимый формализм, позволяющий анализировать особенности бозон-фермионных равновесий в условиях присутствия бозонов в составе молекул.

Предсказанный Эйнштейном [421] переход вещества из газообразного состояния в бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК) [421; 430] (наиболее успешно) осуществляется в ультрахолодных газах при температурах $10^{-6} - 10^{-9}$ К [413; 429; 432]. Исследуется влияние резонансов Ефимова [149; 423; 433] в состоянии кластеров [148] на скорость рекомбинации бозе-эйнштейновских конденсатов холодных газов. Проявляется БЭК в явлениях сверхтекучести жидкого гелия при температуре 2.17 К [428; 431; 434] и сверхпроводимости, которая в твёрдой фазе обнаруживается вплоть до температур выше 135 К [435]. В работах [197; 198] нами сделана оценка массы частиц, которым соответствует критическая температура образования БЭК (T_c) [413], совпадающая с температурой (T) в жидком состоянии этана. Полученные результаты не противоречат значениям массы частиц, участвующих в обратимых переходах «квантовый газ — конденсат». Более того, при определённых условиях обнаруживаются количественные соотношения между сравниваемыми категориями [198]. В рамках модели обратимых переходов «квантовый газ — конденсат» по Эйнштейну [421] в жидком состоянии H_2O и этана обнаружено проявление протонных пар и п-меров Ефимова [34; 197; 198; 354; 443; 445; 447;], успешно интерпретированы экстремумы теплоёмкостей жидкого этана [197; 198]. Всё это может быть основой разработки концепции применения БЭК для исследования свойств и структуры жидкостей. Для апробации методик

и соотношений, полученных в рамках такой концепции, пригодна H_2O вода, которая, как отмечалось, является наиболее исследованной [24; 25; 29-34; 214; 394] и в то же время полной загадок [30; 32-34] жидкостью.

6.1. ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ КОНЦЕПЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МАСС-СПЕКТРОВ «БЭК – КВАНТОВЫЙ ГАЗ»

6.1.1. ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СРЕДНЕЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МАСС КАК РЕЗУЛЬТАТ ИНТЕРФЕРЕНЦИИ МАСС-СПЕКТРОВ

Природа тождественных частиц проявляется в конфигурационных колебаниях, которыми сопровождаются обратимые переходы «квантовый газ – конденсат» [197; 198]. Для идентификации частиц и возможного образования резонансов Ефимова в жидком состоянии используется понятие кластера, содержащего n не связанных химически, резонансно взаимодействующих частиц. Когерентное движение тождественных частиц приводит к увеличению массы кластера. Взаимодействующие два и более кластера образуют систему. Приведённая масса системы меньше массы лёгкого кластера и уменьшается с увеличением числа кластеров (например, одинаковых по массе). Масса частиц, участвующих в рассматриваемых процессах, зависит от энергии равновесного квантового газа, а температурная функция называется *масс-спектром* [198]. В работах [197; 198] используется четырёхуровневая градация энергии квантового газа и масс-спектров (m_1, m_2, m_3, m_4). В отдельный спектр выделены массы (m_{11}) частиц, которым соответствует критическая температура образования БЭК (T_c) [413], совпадающая с температурой (T) [198]. Обнаружены переходы масс-спектров одного типа в другой, которые обусловлены взаимодействием кластеров между собой и с частицами окружающей среды [198]. Эти взаимодействия можно классифицировать как «взаимодействие кластеров» [148] *внутри масс-спектра*. Взаимодействие между масс-спектрами не рассматривалось, и соответственно результаты такого взаимодействия не обсуждались.

В нашей работе [35] предложена *концепция*, в которой предполагается возможность *взаимодействия масс-спектров*. Массы частиц жидкости, полученные в результате такого взаимодействия, представ-

ляют собой *геометрическое среднее взаимодействующих масс*. Необходимость использования геометрического среднего обусловлена тем, что процессам взаимодействия частиц жидкости соответствуют суммы не только масс, но и их обратных величин.

Особое значение имеют случаи взаимодействия двух масс-спектров, когда один из них (m_{11}) является масс-спектром частиц при температуре появления БЭК. Другой масс-спектр (m_1, m_2, m_3, m_4) соответствует равновесным переходам частиц квантового газа в конденсат. Такие случаи будем называть *равновесием «БЭК – квантовый газ»*. В обозначениях массы, будем учитывать индексы исходных масс-спектров, например $m_{411} = (m_4 \cdot m_{11})^{1/2}$; $m_{211} = (m_2 \cdot m_{11})^{1/2}$.

6.1.2. ФОРМАЛИЗМ РАСЧЁТА МАССЫ ЧАСТИЦ В МАСС-СПЕКТРАХ

Масса частиц при температуре появления БЭК (m_{11}) находится по формуле

$$m_{11} = (h^2 / (2 \cdot \pi \cdot k))^{3/5} \cdot (\rho / 2.612)^{2/5} \cdot T^{3/5}, \quad (6.1)$$

где h, k – постоянные Планка и Больцмана; ρ – плотность жидкости. Как и в случае этана [198], формула (6.1) получена приравнованием температуры (T) и критической температуры появления БЭК $T_c = (h^2 / (2 \cdot \pi \cdot m \cdot k)) \cdot (n / 2.612)^{2/3}$, где m, n – молекулярная масса и концентрация частиц системы (газа) [413, с. 30].

Формула расчёта массы частиц в равновесии «квантовый газ – конденсат»

$$m = (C_p / C_v) \cdot k \cdot T / (C_{3B})^2, \quad (6.2)$$

где C_{3B} – скорость звука в жидкости; C_p / C_v – показатель адиабаты; C_p и C_v – изобарная и изохорная теплоемкости квантового газа, получена приравнованием энергии конфигурационных колебаний $E_c = m \cdot (C_{3B})^2$ частиц жидкости, участвующих в обратимых переходах «квантовый газ – конденсат», значениям энергии колебаний частиц равновесного квантового газа $E_{i.g.} = (C_p / C_v) \cdot k \cdot T$ [198].

Для дифференциации (и индекса обозначений) массы частиц жидкости m по формуле (6.2) используются четыре уровня энергии [198], которым соответствуют значения адиабаты равновесного квантового газа: $(C_p / C_v)_1 = 1$ – уровень (1) для квантового газа с критической адиа-

батой; $(C_p/C_v)_2 = 3/2$ и $(C_p/C_v)_3 = (5/3)$ – уровни насыщенного (2) и предельного ненасыщенного (3) идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421]; $(C_p/C_v)_4 = 2 \cdot \pi$ – уровень (4) квантового газа с тепловой длиной волны частиц.

Использование скорости звука при оценках массы частиц, участвующих в конфигурационных колебаниях, по формуле (6.2) не противоречит концепции равновесия «БЭК – квантовый газ»: скорость звука является необходимым атрибутом теории сверхтекучести гелия [434]. Сравнение критической скорости со скоростью звука используется в качестве критерия оценки характера взаимодействия частиц «Бозе-газа» и «Бозе-жидкости» [434].

Значения массы частиц жидкости, соответствующие равновесиям «БЭК – квантовый газ», будем находить как геометрические средние масс, найденных по формулам (6.1) и (6.2). В данной работе ограничимся случаями участия в равновесии «БЭК – квантовый газ» насыщенного идеального квантового газа по Эйнштейну (2) и квантового газа, образованного частицами с тепловой длиной волны (4). Квантовый газ с тепловой длиной волны частиц (4) используется в исследовании БЭК ультрахолодных газов [148; 423; 429; 432; 433], а также при выводе формул критической температуры образования БЭК [416, с. 614] и критерия вырождения идеального газа [416, с. 608]. Состояние насыщенного идеального газа по Эйнштейну (2) не достигается в обычных газах [421]. Однако в нашем случае рассматривается не газообразное, а конденсированное состояние вещества на линии насыщения жидкости, которому более соответствует насыщенное состояние квантового газа, нежели ненасыщенное.

Равновесным переходам «БЭК – равновесный насыщенный идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну» соответствует масса частиц

$$m_{211} = (m_2 \cdot m_{11})^{1/2}. \quad (6.3)$$

Масса частиц, участвующих в равновесии «БЭК – квантовый газ» на уровне энергии квантового газа с тепловой длиной волны частиц находится по формуле

$$m_{411} = (m_4 \cdot m_{11})^{1/2}. \quad (6.4)$$

6.1.3. СРАВНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОВ

Значения масс m_{11} , m_2 , m_4 , m_{211} и m_{411} для H_2O на линии насыщения жидкости, полученные подстановкой в формулы (6.1) – (6.4) данных по [30; 32; 33; 214], приведены на рисунке 6.1 в атомных единицах массы (а. е. м.) в зависимости от температуры (T , К) для температурного интервала от переохлаждённого (метастабильного) состояния жидкости до критической температуры. Результаты расчётов масс-спектров приведены в сравнении с массой протона ($1m_p$), протонной пары ($2m_p$) и трёхпротонного резонанса Ефимова ($3m_p$). Для массы протона использовали значение (1.00739), соответствующее природному изотопному составу водорода.

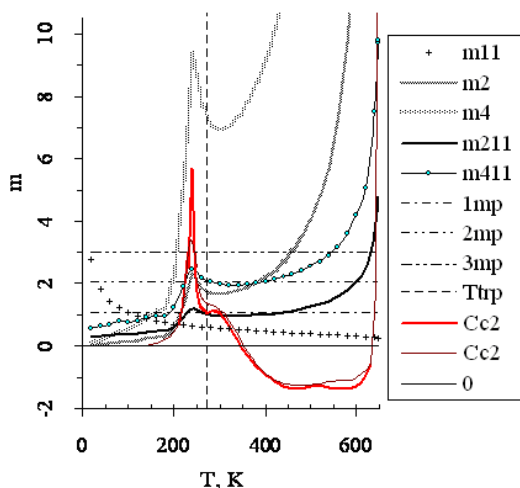


Рис. 6.1. Найденные по формулам (6.1) – (6.4) модельные значения масс частиц (m) в зависимости от температуры (T , К) для H_2O на линии насыщения жидкости: значения массы частиц квантового газа, насыщенного по Эйнштейну (m_2), и тепловой длины волны частиц (m_4); при условиях появления БЭК (m_{11}) и соответствующие равновесию «БЭК – квантовый газ» (m_{211} , m_{411}); C_{c2} – конфигурационная теплоёмкость тождественных частиц ($J/(\text{mol} \cdot \text{K})$) по данным [34]; T_{tp} – температура тройной точки.

На рисунке 6.1 приведены также значения конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц (C_{c2} , J/(mol·K)). Значения C_{c2} нами взяты из работы [34], а также рассчитывались по формуле $C_{c2} = C_v - C_{vib} - C_{cl} - C_{inf}$, где C_v , C_{vib} , C_{cl} , C_{inf} – изохорная, колебательная, конфигурационная различных частиц и инфинитная теплоёмкости H_2O воды на линии насыщения жидкости [34; 214].

Значения m_{11} плавно уменьшаются с ростом температуры. Это проявляется в функциях $m_{411}(T)$ и $m_{211}(T)$, которые в меньшей мере зависят от температуры, чем значения m_4 и m_2 . В температурном ходе функций $m_{411}(T)$ и $m_{211}(T)$ проявляется также постоянство отношения масс $m_{411}/m_{211} = (m_4/m_2)^{0.5} = (4\pi/3)^{0.5} \approx 2.04665$. В широком диапазоне температур значения m_{211} близки к массе протона, а m_{411} – близки к массе протонной пары и значениям m_2 .

Температурная область, в которой значения m_{411} и m_2 близки к массе протонной пары, в случае $m_{411}(T)$ более протяжённая, чем в случае $m_2(T)$. При температуре 239 К, которая попадает в диапазон температур пикообразного максимума конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц (C_{c2} , см. рис. 6.1), функции $m_{211}(T)$ и $m_{411}(T)$ имеют максимум. В области температур 350-630 К, соответствующих отрицательным значениям функции $C_{c2}(T)$, значения m_{411} и m_{211} возрастают с температурой. Наибольшие значения m_{411} и m_{211} соответствуют критической температуре.

6.2.

МАСС-СПЕКТРЫ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ H_2O

Особенности температурной зависимости значений функций $m_{211}(T)$ и $m_{411}(T)$ используем для интерпретации экстремумов в температурной зависимости теплоёмкости тождественных частиц H_2O жидкости $C_{c2}(T)$.

6.2.1.

ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР 273-300 К

При температуре тройной точки H_2O воды имеется минимум (см. рис. 6.1), а при температуре 285 К находится максимум конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц $C_{c2}(T)$ на линии насыщения жидкости. Оба экстремума функции $C_{c2}(T)$ характеризуются не-

большими отклонениями от горизонтальной линии, и их наличие может быть дискуссионным, поскольку значения C_{c2} получены по разности больших чисел. В пользу существования рассматриваемых экстремумов свидетельствует появление максимума в температурной зависимости изохорной теплоёмкости $C_V(T)$ в условиях повышенных относительно равновесных давлений. Например, максимум $C_V(T)$ в области температуры 285 К обнаруживается в случае изобары 100 МПа [214]. Проявление экстремумов функции $C_{c2}(T)$ на линии насыщения жидкости свидетельствует о том, что функция $C_{c2}(T)$ более чувствительна к изменениям параметров состояния, нежели температурная функция изохорной теплоёмкости $C_V(T)$. Это может быть основанием для обсуждения рассматриваемых экстремумов H_2O .

Температура максимума $C_{c2}(T)$ (285 К) практически совпадает с температурой (286 К), при которой значение m_{411} совпадает с массой протонной пары. Массу протонной пары можно получить в модельной системе, содержащей один кластер (2Н), а также в системе, содержащей два кластера (4Н; 4Н). Это означает, что максимуму C_{c2} соответствуют модельные системы, содержащие бозоны. Переходы от чётно-чётной системы (4Н; 4Н) к ближайшим чётно-нечётным системам ((3Н; 4Н) или (4Н; 5Н)) приводят к повышению содержания фермионов и понижению значений конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц C_{c2} . Таким образом, максимум $C_{c2}(T)$ при температуре 285 К классифицируется как *бозонный пик*. Полученный результат в рамках концепции равновесия «БЭК – квантовый газ» совпадает с таковым, полученным на основании анализа частот конфигурационных колебаний в равновесии «квантовый газ – конденсат» [34].

При температуре 273.16 К, соответствующей минимуму $C_{c2}(T)$, значение m_{211} больше массы протона. Значение m_{211} , совпадающее с массой протона, находится при температуре около 275 К. В рамках концепции равновесия «БЭК – квантовый газ» можно обосновать причину отклонения массы m_{211} от массы протона при температуре минимума C_{c2} : в рассматриваемой области температур значения массы $m_{211}(T)$ *повышаются при понижении* температуры. Масса протона может быть получена в (1Н) и (2Н; 2Н) модельных системах. Последняя (2Н; 2Н) классифицируется как чётно-чётная модельная система, которая содержит *бозоны*, обуславливающие *положительные* значения конфигурационной теплоёмкости C_{c2} , повышенные относительно значений в области температуры 273.16 К. Уменьшение значений C_{c2} ,

наблюдаемое при понижении температуры ниже 275 К, связано с повышением содержания фермионов в модельной системе. Действительно, массу, превышающую массу протона, можно получить в *чётно-нечётной* модельной системе (2Н; 3Н). В такой системе содержание фермионов больше, чем в системе (2Н; 2Н). Значения массы, близкие к массе $m_{211} = 1.0142513$, соответствующей температуре минимума $C_{c2}(T)$, могут быть получены в различных модельных системах. Это характеризует модельные системы при 273.16 К как переменные. Например, (2Н; 3Н; 1НО; 1Н₄О; 1Н₄О); (2Н; 3Н; 1М; 1М; 2М; 3ОН); (2Н; 3Н; 1М; 1М; 2ОН; 3М) модельным системам, где М \equiv Н₂О, соответствуют значения массы 1.0143377; 1.014622; 1.014058. Переменность свидетельствует о высокой вероятности реализации модельной системы.

6.2.2.

ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР 300-400 К

Значение $m_{411} = 1.9458903$, соответствующее минимуму $m_{411}(T)$ при 329 К, может быть получено как приведённое в модельной системе, в которой наименьший кластер содержит два или большее число протонов. Это согласуется с ранее обнаруженным проявлением протонных пар в Н₂О жидкости [34]. В области 329 К теплоёмкость C_{c2} имеет положительные значения, поэтому имеется возможность использования протонных пар и при моделировании минимального значения (0.9507669) $m_{211}(T)$ функции. Например, *чётно-чётная* (2Н; 2Н; 1ОН) модельная система при использовании в расчётах значений массы протона Н⁺ и иона ОН⁻ даёт значение 0.9510595, близкое к требуемой величине.

При повышении температуры выше 329 К масса частиц m_{211} и m_{411} возрастает, *чётно-чётные* системы уступают место *чётно-нечётным* модельным системам. Это приводит к возрастанию вклада фермионных кластеров в конфигурационную теплоёмкость тождественных частиц C_{c2} и переходу последней величины в область отрицательных значений. Фермионы, по определению [417], интерферируют с отрицательным знаком, что проявляется в конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц $C_{c2}(T)$. В процессе понижения значений $C_{c2}(T)$ проявляется роль всех кластеров модельной системы. При температуре 350 К, например, значение $m_{411} = 1.957032$ моделируется (3Н; 1О; 1НО; 1НО) системой, в которой содержится один бозонный кластер (1О), об-

разованный частицей O^{2-} , среди трёх фермионных кластеров. При более высокой температуре (361-362 К) значение $m_{411} = 1.971313$ моделируется (3Н; 1НО; 1НО; 1НО) системой фермионного состава.

6.2.3.

ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР 200-273 К

Высокотемпературное (правое) крыло максимума $C_{c2}(T)$ находится при температурах от 239-240 до 273.16 К. Модельной системе (2Н; 3Н) соответствует масса 1.2088698, которая больше максимального значения (1.1927199) массы m_{211} , соответствующего температуре 239 К. В связи с этим значения m_{211} масс-спектра на всём протяжении температур правого крыла максимума $C_{c2}(T)$ могут быть рассчитаны, как при температуре 273.16 К, на основе чётно-нечётной системы (2Н; 3Н). Системе, например, (2Н; 3Н; 5М), соответствует масса 1.19286, близкая к требуемой при температуре максимума $C_{c2}(T)$. Чётно-нечётные (2Н; 3Н) системы пригодны также для описания температурного хода значений m_{211} в области температур левого (низкотемпературного) крыла максимума функции $C_{c2}(T)$. Однако при использовании только (2Н; 3Н) систем не удаётся объяснить причины резкого подъёма значений $C_{c2}(T)$ по мере приближения к температуре максимума конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц. Проблема рассматриваемого повышения значений функции $C_{c2}(T)$ решается повышением чётности по водороду в процессе изменения состава модельных систем. По мере приближения к температурам максимума $C_{c2}(T)$ чётно-нечётная система (2Н; 3Н) последовательно заменяется (2Н; 4Н) и (2Н; 6Н) чётно-чётными модельными системами. В условиях максимума $C_{c2}(T)$ могут реализоваться, например, (2Н; 4Н; 1О; 2О) и (2Н; 6Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН) системы, которым соответствуют значения 1.19297 и 1.19308. Модельная система (2Н; 4Н) в случае этана была отнесена к числу критических систем [198]. В данном случае система (2Н; 4Н) также является критической, поскольку следующей чётно-чётной (2Н; 6Н) системе соответствует эквивалентная (3Н; 3Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН) нечётно-нечётная модель, в которой все кластеры оказываются фермионного состава. В условиях высокой диэлектрической проницаемости воды и различия электроотрицательностей водорода и кислорода все кластеры (3Н; 3Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН) нечётно-нечётной модельной системы являются электрически заряженными частицами $((3Н)^{3+}, ОН^-)$ и соответственно относятся к фермионам.

В случае H_2O жидкости *возможность перехода* модельных систем, содержащих преимущественно *бозонные кластеры*, в системы *фермионного состава* является одной из причин формирования *пикообразного максимума* конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц $C_{c2}(T)$ при температурах 239-240 К. *Бозон-фермионные контрасты* отражают, например, (2Н; 4Н; 1О; 2О) и (3Н; 3Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН) системы, моделирующие значения массы m_{211} в области пика $C_{c2}(T)$ при температурах 239-240 К.

6.2.4.

ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР 400-620 К

В рамках концепции равновесия «БЭК – квантовый газ» удаётся объяснить особенности формы обширного минимума функции $C_{c2}(T)$ в области температур 400-620 К. Из рисунка 6.1 следует, что линия тренда функции $C_{c2}(T)$ в области рассматриваемого участка температур имеет волнообразную форму. Слабо выраженный максимум, соответствующий температурам 510-520 К, окружён двумя практически симметрично расположенными минимумами. Первый из них находится при температурах 460-470 К, а второй – в области температур 560-570 К.

Функция $m_{211}(T)$ при температурах от 402 до 484 К принимает такие же значения, как при температурах от 275 до 239-240 К. Из этого следует, что значения $m_{211}(T)$ моделируются (2Н; 3Н) чётно-нечётными системами. Модельные системы (2Н; 3Н; 1ОН) и (2Н; 3Н; 1М), например, соответствуют значениям $m_{211}(T)$ в области температур 460-470 К. В области температуры 484 К значения функции $C_{c2}(T)$ возрастают при повышении температуры. В этом случае масса $m_{211} = 1.1927199$ моделируется системой, имеющей две эквивалентные формы (3Н; 3Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН) и (2Н; 6Н; 1ОН; 1ОН; 1ОН), в одной из которых все составляющие кластеров относятся к классу фермионов, а в другой – имеются бозоны (2Н; 6Н). В области температур 470-520 К значения m_{211} могут быть получены и другими, содержащими бозоны, модельными системами. Реализация (2Н; 4Н) чётно-чётных систем, например в виде (2Н; 4Н; 1НО); (2Н; 4Н; 1М), (2Н; 4Н; 2О) и им подобных, способствует формированию максимума функции $C_{c2}(T)$ в области температур 510-520 К. Существенный вклад в формирование максимума $C_{c2}(T)$ вносят также (4Н) системы, которыми моделируются значения массы m_{411} при температурах в области температур 510-520 К. При дальнейшем повышении температуры нарастает вклад

чётно-нечётных модельных систем в значения масс m_{211} и m_{411} , что приводит к некоторому понижению значений C_{c2} и проявлению минимума функции $C_{c2}(T)$ при температурах 560-570 К. Высокая вариабельность модельных систем, возможность плавного и непрерывного температурного изменения массы частиц в составе масс-спектров $m_{211}(T)$ и $m_{411}(T)$, а также диссоциация молекул на ионы являются факторами, сглаживающими бозон-фермионные вариации функции $C_{c2}(T)$ на линии насыщения H_2O жидкости в области температур 400-620 К.

6.2.5.

ОБЛАСТЬ ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

При критической температуре (647.27 К) достигается наибольшее значение $m_{411} \approx 9.8$. Если полученное значение моделировать, используя водородные кластеры, то последние должны содержать не менее 10 протонов. В такой модельной системе (10Н; 20М) наряду с десяти-атомным резонансом (10Н) возникает необходимость использования «двадцатимолекулярного» (20М) резонанса Ефимова. Для уменьшения размеров второго кластера необходимо увеличивать массу первого кластера. Значение $m_{411} = 9.8$ моделируется, например, системой (12Н; 3НО), в которой масса кластера 12Н соизмерима с массой 2/3 массы молекулы воды. При использовании только молекул H_2O в составе кластеров модельная система имеет вид (1М; 2М; 3М). Факт увеличения массы частиц жидкости при приближении к критической температуре общеизвестен. Однако в данном случае кластер (3М), представляющий собой классический (состоящий из трёх тел) резонанс Ефимова, и кластер (2М) имеют резонансную природу, образуются за счёт когерентного движения частиц. Бозонная природа молекул характеризует высокие значения конфигурационной теплоёмкости как *бозонный пик*. Однако значения конфигурационной теплоёмкости H_2O меньше, чем таковые D_2O [34]. Этот факт был объяснён проявлением фермионов в конфигурационной теплоёмкости тождественных частиц H_2O воды. Действительно, например, при критической температуре, значение m_{211} (4.78) моделируется системами, содержащими, наряду с бозонами, фермионные кластеры: (5Н; 6О) \equiv (10Н; 10Н; 6О), (1М; 1М; 1М; 3О; 3О), (1НО; 1М; 1М; 3НО; 3НО). Возможность представления массы m_{411} и m_{211} в виде моделей различного состава характеризует модельные системы в условиях критической температуры как *вариабельные*. В отличие от кластеров ультрахолодных газов [148], возмож-

ность обратимой *трансформации протонных резонансов в молекулярные* является дополнительным фактором, понижающим масштабы проявления БЕК в H_2O жидкости.

Из проведённого анализа температурных зависимостей теплоёмкости конфигурационных колебаний тождественных частиц $C_{c2}(T)$, рассчитанных на основании предложенной нами концепции равновесия «БЭК – квантовый газ», следует, что в свойствах и структуре H_2O на линии насыщения жидкости обнаруживается проявление бозе-эйнштейновского конденсата вплоть до критической температуры. Это подтверждается также обнаруженным проявлением классических (тримеров) резонансов Ефимова и резонансов, содержащих большее число частиц (протонов, молекул H_2O).

6.3.

МАСС-СПЕКТРЫ И ТЕПЛОЁМКОСТЬ D_2O ЖИДКОСТИ

6.3.1.

ТЯЖЁЛАЯ ВОДА КАК КВАНТОВЫЙ ГАЗ

Возможность использования параметров идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421] для дифференциации свойств D_2O и H_2O воды впервые была обнаружена в наших работах по моделированию молекулярных механизмов коммуникаций во внутренней среде организма [343; 395; 443]. В работах [395; 443] методика «выбора критерия оценки состояния атомов и молекул среды», основанная на формулах (2), распространена на область переохлаждённого [395] и околоскритического [395; 443] состояния жидкости. В воде, как и в случае этана [197; 198], по мере повышения температуры масса частиц, участвующих в равновесии «квантовый газ – конденсат», возрастает. В области температур переохлаждённого состояния воды преимущественно проявляются лёгкие частицы (с массой атома водорода [395], например), в области 600 К – с массой атома кислорода [443], а при температурах выше 630 К – более тяжелые частицы [395; 443].

Из-за сложности задачи оценок и классификации вкладов по типу частиц при моделировании различий составляющих конфигурационной теплоемкости тяжелой и легкой воды для этих целей нами использованы различные методики и соотношения. В частности, в серии наших работ [34; 354; 409; 445 – 448], в отличие от предыдущих [195; 353; 390; 395; 443 – 444], использованы соотношения, включающие, кроме скорости звука в жидкости, также частоты колебаний частиц,

участвующих в равновесии «квантовый газ – конденсат» [34; 354; 445-447].

В работе [353] по формуле (6.2) оценивали вклад частиц с массой катиона D^+ в изохорную теплоёмкость C_V в D_2O и H_2O воде, приравнивая массу частиц m_2 и m_3 к массе катиона дейтерия D^+ . Полученные результаты сравнивали с теплоёмкостью идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421]. Напомним, что по Эйнштейну идеальный одноатомный квантовый газ имеет изохорную теплоёмкость $C_V = 2R$ в случае насыщенного состояния и $C_V = 1.5R$ – в ненасыщенном состоянии.

Полученные результаты приведены в таблице 6.1.

В таблице 6.1 найденные по формуле (6.2) значения изохорной теплоемкости частиц с массой D^+ (C_{VD+}) в D_2O и H_2O среде (столбцы 2-3) приведены в единицах C_V/R для линии насыщения жидкости при температурах T (К). В четвертом столбце приведено содержание молекул D_2O (%) в H_2O среде, при котором достигается значение теплоемкости частиц с массой D^+ $C_{VD+}/R = 1,5$. Остальные данные таблицы характеризуют теплоемкость частиц с массой H^+ в H_2O среде: значения $(C_P/C_V)_{H+}$ – относятся к линии насыщения жидкости. Значения давления P_2 в H_2O среде, которым соответствует теплоемкость частиц с массой H^+ $C_{VH+}/R = 2$, приведены в МПа.

Таблица 6.1

Теплоёмкость катионов D^+ и H^+ в воде по формуле (6.2)

T , К	C_{VD+}/R в D_2O	C_{VD+}/R в H_2O	% D_2O в H_2O при $C_{VD+}/R =$ 1,5	$(C_P/C_V)_{H+}$ в H_2O	P_2 (МПа) при $C_{VH+}/R = 2$ в H_2O	$2 \cdot P_0$ (МПа) в H_2O
280	1,8581	1,2821	37,8	0,890	251	257
290	1,7949	1,2333	47,4	0,906	258	264
300	1,7561	1,2181	53,0	0,911	267	271
310	1,7496	1,2285	52,6	0,907	279	276
311	1,7508	1,2308	52,2	0,906	280	277
312	1,7524	1,2333	51,8	0,906	282	277
313	1,7544	1,2360	51,3	0,905	283	278
314	1,7568	1,2389	50,8	0,904	284	278
315	1,7595	1,2420	50,1	0,903	286	279
320	1,7786	1,2607	46,2	0,897	293	281
330	1,8461	1,3133	34,8	0,881	309	285
340	1,9569	1,3871	19,7	0,861	326	289

Для сравнения с давлением P_2 в последнем столбце таблицы 6.1 приведены значения давления $2 \cdot P_0$ (МПа), где $P_0 = \sigma / (r \cdot g^{1/3})$ – давление в структурной единице на линии насыщения жидкости [194]; g – число молекул в структурной единице жидкости [194; 343-348]; σ – поверхностное натяжение; r – эффективный радиус молекулы жидкости.

6.3.1.1.

ВОДА, КОТОРАЯ НЕ УТОЛЯЕТ ЖАЖДУ

Из таблицы 6.1 следует, что изохорная теплоемкость частиц с массой D^+ (C_{vD^+}/R в D_2O), найденная по формуле (6.2), в D_2O среде при температурах гомеостаза находится в пределах от 1,5 до 2,0 (см. второй столбец таблицы). Такие значения теплоемкости свойственны квантовому одноатомному идеальному газу по Эйнштейну [421]. В условиях чистой H_2O среды в области температур гомеостаза изохорная теплоемкость частиц с массой D^+ C_{vD^+}/R меньше значения 1,5 (третий столбец таблицы) и не попадает в область значений теплоемкости квантового газа по Эйнштейну. Повышение давления не способствует достижению характеристик газообразного (по Эйнштейну) состояния частиц с массой D^+ в H_2O среде, поскольку значения C_{vD^+}/R в H_2O уменьшаются по мере увеличения давления. Достижению характеристик газообразного (по Эйнштейну) состояния частиц с массой D^+ в H_2O среде способствует насыщение среды молекулами D_2O . В процессе насыщения молекулами D_2O достигается значение теплоемкости $C_{vD^+}/R \approx 1,5$, которое соответствует слабосвязанному состоянию частиц с массой D^+ .

Слабосвязанное состояние частиц с массой D^+ обнаруживается при оценке скорости звука этих частиц в воде [343-348; 352]. Частицы с массой D^+ ведут себя подобно идеальному ненасыщенному одноатомному квантовому газу по Эйнштейну [421]. Изохорная теплоемкость частиц с массой D^+ попадает в диапазон значений по Эйнштейну $C_v = (3/2) \cdot R \div (4/2) \cdot R$ [421], тогда как в случае частиц с массой H^+ изохорная теплоемкость оказывается больше изобарной. Такое состояние частиц с массой D^+ может быть одной из причин повышенных значений эффективного числа активных центров конфигурационных колебаний D_2O при температурах гомеостаза [343-348; 352].

Концентрация молекул D_2O , необходимая для достижения теплоемкости $C_{vD^+}/R = 1,5$, зависит от температуры (см. четвертый столбец

таблицы 6.1). Наибольшие значения рассматриваемой величины соответствуют температурам гомеостаза. При линейной концентрационной зависимости величины C_{vD+}/R требуемая концентрация D_2O близка к 50% и уменьшается как при понижении, так и при повышении температуры. Полученное значение концентрации D_2O можно рассматривать как границу качественного изменения свойств воды при насыщении молекулами D_2O . Такая характеристика рассматриваемой величины вполне согласуется с результатами работы [437] по дейтерированию тканей живого организма мышей путем добавления D_2O в питьевую воду. Равновесные концентрации D_2O в тканях печени, селезенки, в сыворотке крови и моче мышей линейно возрастают по мере повышения концентрации D_2O в питьевой воде вплоть до 40% [437]. При концентрациях D_2O в питьевой воде более 40% наблюдается заметное отклонение от строгой линейной зависимости. Животные, которые были вынуждены пить воду с 50% D_2O , погибали при достижении 30-40% D_2O во внутренней среде организма. Некоторые животные погибали при меньших значениях концентраций D_2O во внутренней среде организма из-за нежелания пить дейтерированную воду. Отказ животных пить дейтерированную воду свидетельствует о качественном различии свойств разбавленных и концентрированных растворов D_2O , используемых в качестве питьевой воды.

Таким образом, при температурах гомеостаза токсичность концентрированных растворов D_2O в питьевой воде связана с тем, что оксид дейтерия (тяжелая D_2O вода) является *квантовым газом*, который *не утоляет жажду*.

Для достижения «газообразного состояния» требуется свободный объём. Каким образом в D_2O , в отличие от H_2O , жидкости достигается объём, необходимый для проявления свойств идеального квантового газа?

К одной из причин отличия свойств жидких D_2O и H_2O можно отнести принципиально различные значения длины волны по де Бройлю $\lambda = h/(m \cdot C_{зв})$ изотопов водорода в воде, один из которых (D^+) – бозон, а другой (H^+) – фермион. В случае жидкого состояния тяжелой воды при температуре тройной точки длина волны частицы с массой D^+ равна среднему радиусу молекул (0,1496 нм), в то время как в случае обычной воды длина волны частицы с массой H^+ совпадает с диаметром молекул в решетке (0,2823 нм) [352]. Отметим, что даже при удвоении массы катиона водорода, например путем синтеза катиона H_2^+ ,

длина волны по де Бройлю такой частицы в H_2O среде не становится равной среднему межмолекулярному расстоянию, а остается кратной постоянной решетки связей. Катионы изотопов водорода участвуют в образовании водородных связей в воде, поэтому длина волны по де Бройлю таких частиц имеет непосредственное отношение к особенностям D_2O жидкости и свойствам внутренней среды организма.

Особенность длины волны катионов дейтерия D^+ в D_2O приводит к ситуации, когда движущиеся со скоростью звука частицы D^+ с высокой вероятностью попадают в область «междуузлий», вследствие чего достигается необходимый доступный объём в жидкости для «формирования» квантового одноатомного идеального газа по Эйнштейну [421].

В работе [348] доказывается равенство вкладов в конфигурационную теплоёмкость молекул D_2O , находящихся вне решетки связей (в «междуузлиях»), фракция (доля) которых (f_2) по классификации Горбатого и Демьянца [27], и молекул D_2O , расположенных на «поверхностях» структурной единицы жидкости (в «экстерьере», число молекул $g^{2/3}$ и доля $g^{2/3}/g$ соответственно). Сравниваемые молекулы D_2O относятся к «неоднородным» с позиций теории перколяции [295]. В случае D_2O при температурах гомеостаза эти частицы вносят вклад в конфигурационную теплоёмкость, тогда как в H_2O – нет. Поскольку молекулы D_2O , попадающие в междуузлия, вносят вклад в конфигурационную теплоёмкость, в отличие от таковых H_2O , то этот факт можно рассматривать как доказательство участия пространства в области междуузлий в формировании составляющих конфигурационной теплоёмкости и свойств одноатомного идеального квантового газа по Эйнштейну в случае D_2O жидкости.

В данной работе необходимые для сравнения теплоёмкостей D_2O соотношения приведены в предыдущих главах, а результаты – в таблице 6.2.

Представленные в таблице 6.2 значения конфигурационной теплоёмкости D_2O относятся к линии насыщения жидкости при температурах (T , К), соответствующих стабильному и переохлажденному состояниям D_2O жидкости. Значения величины (C_{exp}) получены вычитанием колебательной и инфинитной теплоемкости из величины изохорной (C_v) теплоемкости. Значения $C_{c(1-2)}$ соответствуют формулам (4.10) и

(4.29); C_{c1} , C_{c2} , C_{c3} – получены по формулам (4.29) – (4.31); C_{c3-1} и C_{c3-2} – соответствуют первому и второму слагаемым формулы (4.30). Доля второго слагаемого (C_{c3-2}/C_{c3} , %) формулы (4.30) представлена в последнем столбце, все остальные теплоемкости имеют размерность Дж·К⁻¹·моль⁻¹.

Входящие в формулы (4.10), (4.29) и (4.31) величины находили по справочным [214] данным. Некоторые из результатов расчетов представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2

Составляющие конфигурационной теплоёмкости D₂O воды [348]

T	C_{exp}	$C_{c(1-2)}$	C_{c1}	C_{c2}	C_{c3}	C_{c3-1}	C_{c3-2}	$100 \cdot C_{c3-2} / C_{c3}$
К	Дж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹							%
130,00	-	17,22	17,19	17,20	17,20	17,19	0,01	0
243,15	-	44,76	43,99	44,11	44,56	41,85	2,71	6,1
276,98	43,25	44,35	42,08	42,37	43,18	38,28	4,90	11,3
283,15	43,32	43,80	41,53	41,86	42,74	37,45	5,30	12,4
293,15	42,60	42,67	40,57	40,97	41,96	36,05	5,91	14,1
303,15	41,29	41,32	39,56	40,06	41,14	34,66	6,48	15,8
310,15	40,18	40,27	38,83	39,39	40,53	33,69	6,83	16,9
313,15	39,67	39,81	38,50	39,09	40,25	33,28	6,97	17,3
315,15	39,32	39,49	38,28	38,89	40,07	33,01	7,06	17,6
373,15	28,47	30,39	30,70	31,93	33,22	25,36	7,86	23,7
473,15	13,47	17,30	14,58	16,78	17,36	13,23	4,13	23,8
573,15	3,61	6,83	2,86	4,06	3,86	3,61	0,25	6,4

Из таблицы 6.2 следует, что при всех температурах сравниваемые величины (C_{exp} , $C_{c(1-2)}$; C_{c1} ; C_{c2} ; C_{c3}) имеют близкие значения конфигурационной теплоёмкости, несмотря на то что значения конфигурационной теплоемкости D₂O изменяются в широких пределах.

Даже в случае значений C_{c1} и C_{c2} , когда в расчетных формулах (4.29) и (4.31) имеются явные различия, расхождение расчетных значений при температуре гомеостаза не превышает 1,5%. Отсутствуют существенные различия между значениями C_{c2} и C_{c3} . Это особенно важно, так как формулы (4.31) и (4.30) получены различным путем.

Совпадение значений C_{c2} и C_{c3} означает эквивалентность «интерьерно-экстерьерной» классификации молекул в структурной единице жидкости (формула (4.31)) и «двухтиповой» – в первой координационной сфере D_2O жидкости (формула (4.30)).

В случае H_2O , по крайней мере при температурах гомеостаза, неоднородность молекул не вносит существенного вклада в конфигурационную теплоемкость жидкости, тогда как в случае D_2O жидкости этот вклад достигает 20% и более от величины конфигурационной теплоемкости жидкости. Вместе с тем, поскольку в формировании вклада в конфигурационную теплоёмкость участвуют молекулы, оккупирующие область междоузлий, то это может служить также объяснением причин наличия объёма, необходимого для проявления свойств идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну в D_2O жидкости.

6.3.1.2.

КВАНТОВЫЙ ОДНОАТОМНЫЙ ИДЕАЛЬНЫЙ ГАЗ ПО ЭЙНШТЕЙНУ КАК КРИТЕРИЙ ВАРИАбельНОСТИ КВАНТОВЫХ СВОЙСТВ H_2O ЖИДКОСТИ

Совершенно иными свойствами обладают частицы с массой H^+ в H_2O среде. В этом случае в области температур гомеостаза найденное по формуле (6.2) отношение $(C_p/C_v)_{H^+}$ меньше значения 1 (см. таблицу 6.1). В условиях линии насыщения жидкости (и при атмосферном давлении) изохорная теплоемкость частиц с массой H^+ в H_2O среде оказывается больше изобарной!!!

Повышение давления в жидкости способствует увеличению отношения C_p/C_v частиц с массой H^+ в H_2O среде. При давлении P_2 достигается значение $C_{vH^+}/R = 2$, которое соответствует насыщенному состоянию квантового одноатомного идеального газа по Эйнштейну [421]. Для достижения ненасыщенного состояния требуются более высокие значения давления. Давление P_2 практически совпадает с удвоенным значением давления в структурной единице жидкости (P_0) [194; 343-348]. Такое давление соответствует давлению Лапласа в капле жидкости с размерами структурной единицы жидкости. Таким образом, состояние квантового одноатомного идеального газа по Эйнштейну в случае частиц с массой H^+ в H_2O среде, в отличие от D^+ в D_2O среде, достигается в условиях высоких давлений.

Резюмируя можно отметить:

1. Разработана методика оценки биологической активности катионов дейтерия и протия во внутренней среде живого организма, насыщенной тяжёлой водой, в которой используются значения теплоемкости и скорости звука в среде.

2. Слабо связанное состояние частиц с массой катионов D^+ проявляется при оценке скорости звука этих частиц в тяжелой воде и в концентрированных растворах D_2O при температуре гомеостаза.

3. Частицы, имеющие массу катионов D^+ , в условиях гомеостаза обладают свойствами, которые совпадают с таковыми квантового одноатомного идеального газа по Эйнштейну.

3. Свойства частиц, имеющих массу катионов H^+ , в условиях гомеостаза не обладают свойствами квантового одноатомного идеального газа по Эйнштейну.

4. Обнаруженные различия свойств катионов D^+ и H^+ могут быть использованы для объяснения токсичности концентрированных растворов D_2O и для более успешного применения разбавленных D_2O растворов в медицинских целях.

6.3.2.

МАСС-СПЕКТРЫ И КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЁМКОСТЬ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ D_2O ЖИДКОСТИ

Токсичность концентрированных растворов D_2O и возможность применения разбавленных D_2O растворов в медицинских целях обуславливают необходимость всестороннего доказательства проявления свойств одноатомного идеального квантового газа по Эйнштейну в D_2O жидкости.

Например, возникает задача найти возможность и доказать, что в D_2O жидкости с большей вероятностью проявляются свойства одноатомного идеального квантового газа по Эйнштейну, нежели свойства бозе-эйнштейновского конденсата. Такая возможность имеется в рамках концепции равновесия «бозе-эйнштейновский конденсат – квантовый газ».

На рисунке 6.2 представлены различные величины (Y) для D_2O жидкости в зависимости от температуры (T , K). Среди величин Y имеются значения конфигурационной теплоемкости тождественных частиц (C_{c2} , J/(mol·K)), представленные по данным [354]), а также полученные в работе [391] результаты моделирования теплоёмкости ($C_{c2}(m_2)$, J/(mole K)), масс-спектров (m_2 ; m_{211}) и производных по температуре (dm_2/dT ; dm_{211}/dT , K^{-1}).

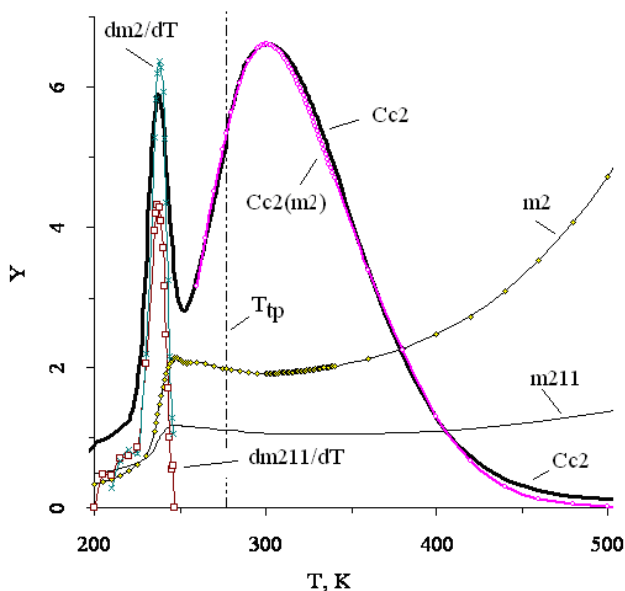


Рис. 6.2. Результаты расчётов (Y), полученные в работе [391] ($C_{c2}(m_2)$, J/(mol·K); m_2 ; m_{211} ; dm_2/dT ; dm_{211}/dT) с использованием данных [35; 196; 214; 354], в сравнении со значениями составляющей конфигурационной теплоемкости (C_{c2} , [354]) тождественных частиц тяжелой воды на линии насыщения жидкости при температурах (T , K): T_{tp} — температура тройной точки D_2O .

Особенности температурной зависимости значений функций $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ используем для интерпретации экстремумов в температурной зависимости теплоёмкости тождественных частиц D_2O жидкости $C_{c2}(T)$.

6.3.2.1.

ОСОБЕННОСТИ МАСС-СПЕКТРОВ m_2 И m_{211}

Из рисунка 6.2 следует, что в температурной зависимости величин m_2 и m_{211} можно выделить два участка. В первом из них, который находится в области температур 200–250 K, функции $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ сту-

пенчато возрастают по мере того, как температура повышается. Второй участок температур располагается выше 250 К. В области температур второго участка, если в первом приближении не принимать во внимание волнообразный ход функции $m_2(T)$ при температурах 250–260 К, то обе функции $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ однообразно плавно проходят через минимум и возрастают по мере дальнейшего повышения температуры. Однако в отмеченном температурном ходе рассматриваемых функций имеются существенные различия. Температуры, соответствующие минимумам (300 и 334 К) функций $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ соответственно не совпадают.

В представленном температурном диапазоне (до 500 К) значения m_2 изменяются в 2.5 раза (от 1.911735 (в области минимума) до 4.718522 при 500 К), тогда как изменения величины m_{211} более скромные (1.041855 – 1.373429).

Таким образом, функция $m_2(T)$ изменяется с большей амплитудой (2.81), чем $m_{211}(T)$ (0.33). Важность отмеченных различий функций $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ выясняется при сравнении этих функций с особенностями температурного изменения составляющей конфигурационной теплоемкости тождественных частиц тяжелой воды на линии насыщения жидкости (C_{c2}), для построения которой данные взяты из работы [354].

6.3.2.2.

СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ХОДА КОНФИГУРАЦИОННОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ $C_{c2}(T)$ И МАСС-СПЕКТРОВ m_2 И m_{211} D₂O ВОДЫ

В представленном на рисунке 6.2 температурном диапазоне функция $C_{c2}(T)$ имеет два максимума. Первый максимум $C_{c2}(T)$, находящийся при температуре 238 К, располагается в области температур переохлаждённой жидкости. Из сопоставления кривых $C_{c2}(T)$, $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ следует, что температура рассматриваемого максимума попадает в область температуры *перегиба* функций $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$. В результате дифференцирования функций $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ по температуре получаются *пикообразные максимумы* функций dm_2/dT и dm_{211}/dT , повторяющие форму максимума $C_{c2}(T)$. Температуры максимумов всех трёх функций совпадают и равны 238 К.

Второй максимум $C_{c2}(T)$, который находится при температуре 300 К, располагается в области температур стабильной D₂O жидкости. Температура рассматриваемого максимума совпадает с температурой

минимума функции $m_2(T)$. Амплитуда изменения величины C_{c2} , как с учётом размерности ($6.6 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), так и в безразмерном представлении ($C_{c2}/R = 0.794$, где R – газовая постоянная), численно соизмерима с таковой (2.81) функции $m_2(T)$. Из последнего факта и совпадения температур, соответствующих экстремумам сравниваемых функций, следует, что имеются условия для количественного описания зависимости одной величины (C_{c2}) от другой (m_2). На рисунке 6.2 представлена подобная функция ($C_{c2}(m_2)$), которая получена простым полиномиальным описанием температурной зависимости величины ($m_2^{-6.4}$). В процессе моделирования использовали значения величины m_2 , соответствующие области температур существования стабильной жидкости. Так, что при температурах, расположенных ниже температуры тройной точки $T_{\text{тр}}$, на рисунке представлены экстраполированные значения функции $C_{c2}(m_2)$. Отметим, что учёт значений m_2 , соответствующих переохлаждённой жидкости, приводит к уменьшению коэффициента корреляции, но не изменяет полученный результат.

В температурном ходе функций $C_{c2}(T)$ и $m_{211}(T)$ обнаруживается больше различий, чем совпадений, в противоположность схожести свойств $C_{c2}(T)$ и $m_2(T)$. Главное различие $C_{c2}(T)$ и $m_{211}(T)$ связано с несовпадением температур экстремумов сравниваемых функций, которое легко объясняется в случае различного вклада масс-спектра $m_{11}(T)$ в функции $C_{c2}(T)$ и $m_{211}(T)$. Смещение минимума функции $m_{211}(T)$ в сторону высоких температур относительно температуры минимума $m_2(T)$ связано с вкладом спектра $m_{11}(T)$ в функцию $m_{211}(T)$, поскольку $m_{211} = (m_{11} \cdot m_2)^{1/2}$. Из проведённого анализа температур экстремумов функций $C_{c2}(T)$, $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$ следует, что в формировании максимума функции $C_{c2}(T)$ в области температур гомеостаза вклад масс-спектра $m_{11}(T)$ не проявляется. Этот вывод подтверждается также практическим постоянством значений функции $m_{211}(T)$ в области температур гомеостаза, что обусловлено разнонаправленным вкладом масс-спектров $m_{11}(T)$ и $m_2(T)$ в температурный ход функции $m_{211}(T)$. Различие значений температур, соответствующих экстремумам $C_{c2}(T)$ и $m_{211}(T)$, а также слабое температурное изменение $m_{211}(T)$ создают определённые сложности при попытке представления значений величины C_{c2} в зависимости от значений m_{211} , выбранных в качестве аргумента. Полученный результат контрастен с таковым, полученным при

интерпретации функции $C_{c2}(T)$ H_2O воды [35]. В случае H_2O воды особенности температурного хода $C_{c2}(T)$ успешно моделируются спектрами $m_{211}(T)$, $m_{311}(T)$ и $m_{411}(T)$ [35].

6.3.3.

КОНТРАСТЫ В РЕЗУЛЬТАТАХ МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ХОДА ФУНКЦИИ $C_{c2}(T)$ D_2O И H_2O ЖИДКОСТЕЙ

Контрасты в результатах моделирования температурного хода функции $C_{c2}(T)$ в случае D_2O и H_2O обусловлены различием природы ионов (и результатов трансформации природы ионов в процессе бозе-конденсации) сравниваемых веществ. *Суть* успешного применения масс-спектров $m_{211}(T)$, $m_{311}(T)$ и $m_{411}(T)$ при интерпретации функции $C_{c2}(T)$ H_2O воды [35] заключается в различии природы тождественных частиц в исходном состоянии (до бозе-конденсации) и состоянии БЭК. Ионы H^+ и OH^- являются фермионами. При образовании протонной пары (в процессе бозе-конденсации) фермионные свойства протонов трансформируются в бозонные свойства. Интерференция (взаимодействие) фермионов сопровождается вычитанием амплитуд колебаний тождественных частиц (например, H^+), что уменьшает конфигурационную теплоёмкость C_{c2} . Тогда как при интерференции бозонов (протонных пар, например) амплитуды складываются, что вносит положительный вклад в конфигурационную теплоёмкость C_{c2} .

В случае D_2O ионы D^+ и OD^- , как и исходные молекулы, являются бозонами, поэтому конфигурационная теплоёмкость C_{c2} тяжелой воды существенно больше таковой H_2O воды. С другой стороны, образование дейтронной пары (и других *n-меров Ефимова*) не изменяет бозонную природу исходных частиц и соответственно бозе-конденсация не вносит заметный вклад в конфигурационную теплоёмкость C_{c2} тяжелой воды. Напомним, что при расчётах значений m_{211} вклад бозе-конденсации учитывается как в случае H_2O , так и в случае тяжелой воды.

Из рисунка 6.2 следует, что значения функции $C_{c2}(m_2)$ практически в пределах всех температур существования второго максимума $C_{c2}(T)$ количественно совпадают с таковыми функции $C_{c2}(T)$. Поскольку функция $m_2(T)$ представляет собой масс-спектр идеального квантового

газа (в данном случае использован масс-спектр насыщенного одноатомного квантового газа по Эйнштейну [35; 333, с. 489-502]), то полученный результат можно рассматривать как *проявление свойств идеального квантового газа* в составляющей конфигурационной теплоемкости тождественных частиц тяжелой воды на линии насыщения жидкости (C_{c2}). Таким образом, тяжелая вода в области температур гомеостаза проявляет свойства квантового газа, но не квантового конденсата. Этот вывод вполне согласуется с таковым, ранее полученным по другой методике [353].

6.4.

МАСС-СПЕКТРЫ m_{211} И *WIDOM LINE* ВОДЫ

6.4.1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ *WIDOM LINE* H_2O ВОДЫ

В работе [438] нами исследованы температурные функции массы частиц в спектрах m_{211} H_2O воды в стабильном, критическом и сверхкритическом состояниях в широком диапазоне параметров состояния. Некоторые из полученных результатов расчётов приведены на рисунке 6.3 в сравнении с массой протона ($1m_p$) и протонной пары ($2m_p$) при температурах от 273 до 1275 К и давлениях вплоть до 1000 МПа.

При давлениях (22 – 25 МПа), близких к критическому давлению, функции $m_{211}(T)$ H_2O воды имеют минимум в области температур гомеостаза и максимум в области критической температуры. Максимум по мере повышения давления изобары уменьшается и смещается в сверхкритическую область. Значения давления (P , МПа), при которых функции $m_{211}(T)$ имеют максимумы, описываются уравнением зависимости от температуры (T , К):

$$P = 0.1102 \cdot (T - 564.6)^{1.2}. \quad (6.5)$$

Линия тренда (6.5) представляет собой продолжение линии насыщения жидкости в сверхкритической области температур. Подобная линия в литературе называется *Widom line* [439; 442].

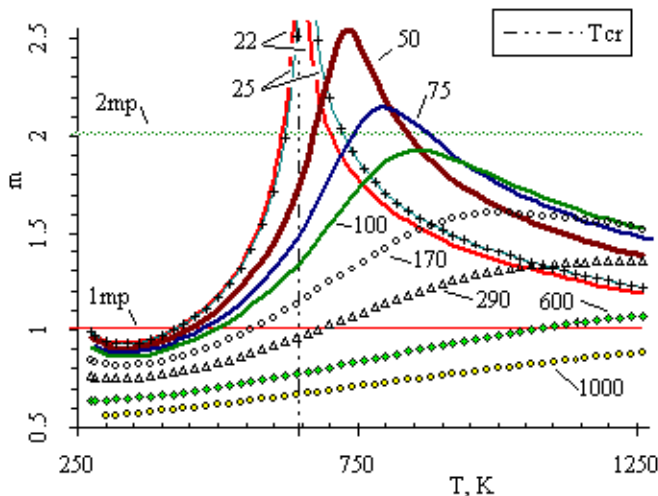


Рис. 6.3. Значения массы частиц (m) в спектрах $m_{211}(T)$, найденные по формуле (6.3) с использованием данных [214], при температурах (T , K) и давлениях от 22 до 1000 MPa в жидкости и сверхкритическом состоянии H_2O воды ($1m_p$, $2m_p$ – масса протона и протонной пары; T_{cr} – критическая температура)

Расчёты по (6.5) согласуются с данными [439]. Например, при 700 K по уравнению (6.5) $P = 40 MPa$, по [439] $P = 37 MPa$. Уравнение (6.5) согласуется также с результатами, полученными по методике работы [440]. Таким образом, область максимумов функций $m_{211}(T)$ соответствует *Widom line* и разделяет флюидное и газообразное состояния H_2O системы в сверхкритических условиях.

6.4.2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ *WIDOM LINE* D_2O ВОДЫ

В работе [441] параметры *Widom line* D_2O воды, которые отсутствуют в справочной и периодической литературе, определены на основании концепции «БЭК – квантовый газ» [35].

При реализации концепции «БЭК – квантовый газ» в формулах (6.1) – (6.3) использовали данные [195; 214; 438]. Некоторые из полученных результатов приведены на рисунках 6.4–6.5 при температурах до

800 К и давлениях до 75 МПа для жидкого, критического и сверхкритического состояний D_2O воды.

Функции $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$, представленные на рисунке 6.4, имеют максимум, наибольшие значения которого соответствуют критической температуре (T_{cr}). Значения температуры, соответствующие максимумам $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$, повышаются и всё более отличаются по мере того, как давление изобары увеличивается. Линия *Widom line* построена по точкам, соответствующим температурам максимальных значений функций $m_{211}(T)$.

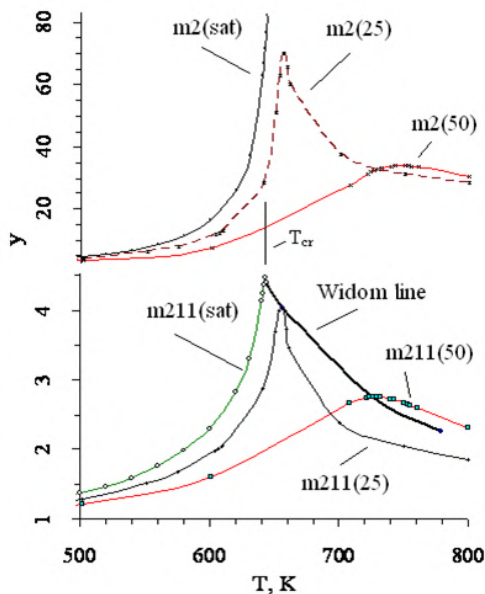


Рис. 6.4. Значения массы частиц (y) в спектрах $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$, найденные по формулам (6.2) и (6.3) с использованием данных [214], при температурах (T , К) и давлениях равновесном (sat), 25 и 50 МПа в жидком, критическом и сверхкритическом состояниях D_2O воды: T_{cr} – критическая температура; Widom line – линия максимальных значений функций $m_{211}(T)$.

В докритической области температур линия *Widom line* называется линией насыщения жидкости, которую в учебниках обычно

представляют в виде зависимости давления (P) от температуры (T). В подобном виде *Widom line* для D_2O представлена на рисунке 6.5 по максимальным значениям величины m_{211} в сравнении с другими экстремальными данными (m_2 , скорость звука (C_s), изохорная (C_v) и изобарная (C_p) теплоёмкости). Из рисунка 6.5 следует, что значения m_{211} располагаются таким образом, что другие функции, которые можно было использовать в качестве *Widom line*, по мере повышения температуры веерообразно расходятся по обе стороны (в области низкого (m_2 , C_s) и высокого (C_v , C_p) давления) от линии m_{211} (*Widom line*), построенной по максимальным значениям функций $m_{211}(T)$.

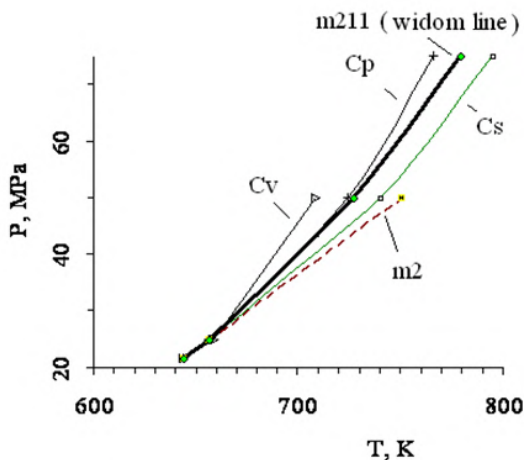


Рис. 6.5. Зависимость от температуры (T , К) значений давления (P , МПа) D_2O воды, соответствующих экстремумам масс-спектров $m_2(T)$ и $m_{211}(T)$, скорости звука (C_s), а также изохорной (C_v) и изобарной (C_p) теплоёмкости, которые построены или найдены по формуле (6.1) с использованием данных [214], в критической и сверхкритической областях температур

В случае D_2O параметры *Widom line*, полученные по максимальным значениям функций $m_{211}(T)$ и представленные на рисунке 6.5, описываются уравнением второй степени зависимости давления (P , МПа) от температуры (T , К) с коэффициентом корреляции ($r^2 = 0.9999999$):

$$P = 272.6 - 1.0378 \cdot T + 0.0010066 \cdot T^2, \text{ МПа.} \quad (6.6)$$

Представленная на рисунке 6.5 *Widom line* делит P - T плоскость в критической и сверхкритической областях температур на две части. В области высоких давлений и низких температур (выше *Widom line* на рисунке 6.5) в D_2O преобладают свойства флюида. В области низких давлений и высоких температур, расположенных по другую сторону *Widom line* (ниже *Widom line* на рисунке 6.5), в D_2O доминируют свойства газа.

6.5.

МАСС-СПЕКТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ БЭК И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД «ПАР — ЖИДКОСТЬ»

Успешная оценка параметров *Widom line* свидетельствует о высокой чувствительности предложенных в работах [35; 197; 198] соотношений и методов моделирования процессов образования БЭК к свойствам воды не только в области температур гомеостаза, но также при более высоких температурах, в том числе в области критического и сверхкритического состояний вещества. В связи с этим представляет интерес остановиться на особенностях температурного хода *массы частиц при температуре появления БЭК* (m_{11} , формула (6.1)) для парообразного, жидкого, критического и сверхкритического состояний вещества.

6.5.1.

МАСС-СПЕКТРЫ m_{11} H_2O ВОДЫ

В работе [438] автором исследованы температурные функции массы частиц в спектрах m_{11} H_2O воды в стабильном, критическом и сверхкритическом состояниях в широком диапазоне параметров состояния.

Некоторые из полученных результатов расчётов приведены на рисунке 6.6 при температурах от 273 до 1275 К и давлениях вплоть до 1000 МПа.

При температурах гомеостаза в жидкой фазе H_2O значения m_{11} соизмеримы с массой протона. Значения массы m_{11} , соответствующие насыщенному пару, соединены линией $m_{11}(T)$ с индексом (*sat*). В сверхкритической области температур индексом ($m_{211\text{max}}$) выделена функция

$m_{11}(T)$, для построения которой значения температуры взяты по данным рисунка 6.3 в области максимума функции $m_{211}(T)$ при давлении соответствующей изобары.

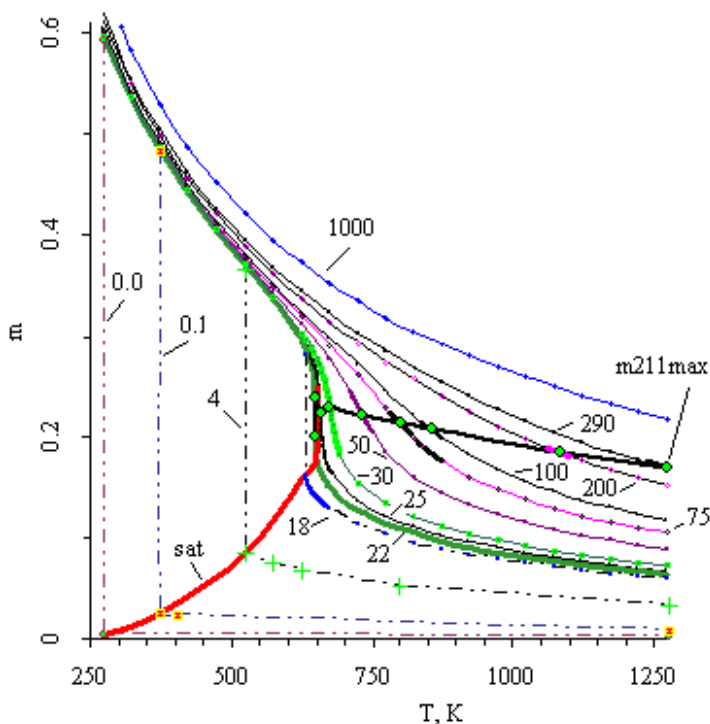


Рис. 6.6. Значения массы частиц (m) в спектрах $m_{11}(T)$ в условиях появления БЭК, полученные по формуле (6.1) с использованием данных [214], при температурах (T , К), давлениях от 0.0 до 1000 МПа и в области максимумов температурных функций $m_{211}(T)$ (m_{211max}), в жидкости, насыщенном паре (sat) и сверхкритическом состоянии H_2O воды

Функция $m_{11}(T)$ по мере повышения температуры возрастает только в случае насыщенного пара, давление которого возрастает с температурой. Это соответствует общей закономерности увеличения

m_{II} по мере повышения давления изобары при постоянной температуре. Исключение составляют изобарно-изотермические переходы «пар – жидкость», которым соответствует скачкообразное увеличение массы m_{II} .

Обнаруженное скачкообразное увеличение массы m_{II} в процессе фазового перехода «пар – жидкость» существенно зависит от температуры – возрастает при понижении температуры и может достигать больших значений при температурах переохлаждённого состояния воды.

Например, при температуре 373.12 К масса m_{II} жидкой фазы (0.4842) превышает таковую (0.02529), соответствующую парообразному состоянию воды, в 19 раз, тогда как при температуре 273.16 К масса m_{II} жидкости (0.59695) превышает таковую равновесного пара (0.00447) в 133 раз. По мере дальнейшего понижения температуры значения массы m_{II} жидкости возрастают, а равновесного пара – продолжает уменьшаться, что приводит к стремительному росту отношения сравниваемых величин.

Величина «скачка» массы m_{II} уменьшается по мере повышения температуры вплоть до критической температуры. При переходе в область сверхкритических температур вертикальные участки скачкообразного изменения массы m_{II} переходят в наклонные участки, в область которых попадает функция $m_{II}(T)$, выделенная индексом ($m_{211\max}$), которая с коэффициентом корреляции 0.997 описывается линейным уравнением $m_{II} = 0.102177 + (87.41 / T)$, где T – температура (К). Значения массы частиц m_{211} , обозначенные индексом ($m_{211\max}$), соответствуют параметрам *Widom line* (уравнение (6.5)).

6.5.2.

МАСС-СПЕКТРЫ m_{II} D₂O ВОДЫ

Обнаруженные особенности скачкообразного увеличения массы m_{II} в процессе фазового перехода «пар – жидкость» H₂O [438] повторяются в случае D₂O воды [441].

Результаты расчётов масс m_{II} для D₂O воды, полученные по формуле (6.2) с использованием данных [195; 214], приведены на рисунке

6.7 при температурах от 200 до 800 К и давлениях от равновесных значений до 75 МПа в сравнении с данными для H_2O , которые взяты из работы [438].

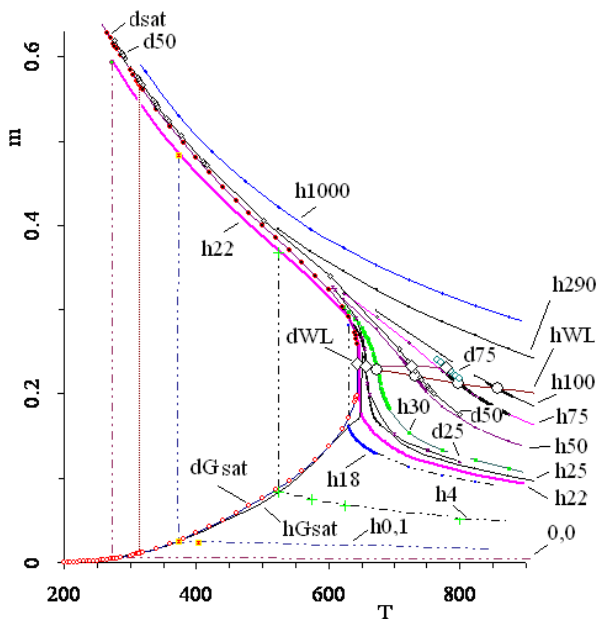


Рис. 6.7. Значения массы частиц (m) в спектрах $m_{11}(T)$ D_2O воды (d) [441] при температурах (T, K) и давлениях до 75 МПа, полученные с использованием данных [195; 214], в сравнении с данными [438] для H_2O (h): линии ($_{sat}$), ($_{WL}$) – соответствуют равновесным значениям давления пара и параметрам Widom line.

Представленные на рисунке 6.7 значения массы m_{11} , как и в случае H_2O , соответствуют жидкому, парообразному и сверхкритическому состояниям D_2O воды. При температурах гомеостаза в D_2O жидкости значение m_{11} меньше массы катиона D^+ . Значения массы m_{11} , соответствующие насыщенному пару, соединены линией $m_{11}(T)$ с индексом ($_{sat}$). В сверхкритической области температур индексом ($_{WL}$) выделена

функция $m_{II}(T)$, для построения которой значения температуры взяты по данным рисунков 6.4 и 6.5 в области максимума функции $m_{2II}(T)$ при давлении соответствующей изобары. Функция $m_{II}(T)$ по мере повышения температуры возрастает только в случае насыщенного пара, давление которого возрастает с температурой. Это соответствует общей закономерности увеличения m_{II} по мере повышения давления изобары при постоянной температуре. Исключение составляют изобарно-изотермические переходы «пар – жидкость», которым соответствует скачкообразное увеличение массы m_{II} . Обнаруженное скачкообразное увеличение массы m_{II} согласуется с результатами, полученными в работе [438] для H_2O . При температуре 200 К значение массы m_{II} жидкой фазы (0.719238) в 2000 и более раз превышает таковую (0.0003), соответствующую парообразному состоянию D_2O воды. Как и в случае H_2O , величина «скачка» массы m_{II} уменьшается по мере повышения температуры вплоть до критической температуры.

При переходе в область сверхкритических температур вертикальные участки скачкообразного изменения массы m_{II} переходят в наклонные участки, в область которых попадает функция $m_{II}(T)$, выделенная индексом (w_L).

Из представленных на рисунках 6.6 и 6.7 материалов следует, что представление процесса образования БЭК в связи с переменной массой частиц, образующих масс-спектр m_{II} , в случае воды открывает новые возможности описания свойств равновесных жидкости и пара. Успешная оценка параметров *Widom line* и обнаружение скачкообразного изменения массы m_{II} (БЭК-эффект) при конденсации водяного пара свидетельствуют о высокой чувствительности предложенных в данном исследовании методов моделирования процессов образования БЭК и применимости к исследованию свойств внутренней среды организма.

6.5.3.

МАСС-СПЕКТРЫ m_{II} ГЕЛИЯ

Поскольку явление сверхтекучести, открытое П.Л. Капицей, называется [431] с бозе-эйнштейновской конденсаций (БЭК), то имеет смысл оценить температуру, при которой масса частиц спектра m_{II} достигает атомной массы гелия.

Воспользуемся формулой (6.1) и данными [214] для оценки значений m_{II} .

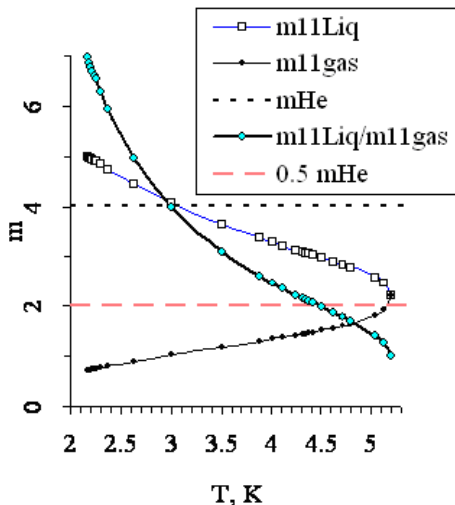


Рис. 6.8. Значения массы частиц (m) в спектрах m_{11} жидкого ($m_{11\text{Liq}}$) и парообразного ($m_{11\text{gas}}$) гелия в сравнении с массой атома (m_{He}), ($0.5 m_{\text{He}}$) и отношением ($m_{11\text{Liq}}/m_{11\text{gas}}$) при температурах (T , K), полученные в данной работе по формуле (6.1) с использованием данных [214]

Результаты расчётов $m_{11}(T)$ гелия представлены на рисунке 6.8, из которого следует, что в середине диапазона температур 2.2 – 4.2 K (при 3.1 K) значения функции $m_{11}(T)$, в случае жидкой фазы гелия, пересекают горизонтальную линию, которая соответствует атомной массе гелия (He^4). При температурах от температуры тройной точки гелия (2.1768 K) до 3.1 K найденные значения m_{11} *превышают атомную массу*. По мере дальнейшего повышения температуры значения m_{11} жидкой фазы уменьшаются и при температурах 4.2 – 5.08 K оказываются существенно меньше атомной массы гелия.

При 4.2445 K масса m_{11} жидкой фазы есть 3.14, что составляет 0.75 массы атома гелия. Из рисунка 6.8 также следует, что в области 4.2445 K функция $m_{11}(T)$ имеет перегиб, которому соответствует наименьшее (по абсолютной величине) значение температурного коэффициента (dm_{11}/dT), которое остается постоянным в некотором диапазоне темпе-

температур. Система как бы стабилизируется. Дальнейшее повышение температуры приводит к повышению величины $-dm_{11}/dT$ вплоть до бесконечности в критических условиях. При 5.08 К величина m_{11} жидкой фазы (2.46) ближе к значению $0.5 M_{\text{He}}$, нежели к атомной массе гелия.

Таким образом, из температурной функции массы m_{11} жидкой фазы гелия следует, что в диапазоне температур от температуры тройной точки гелия (2.1768 К) до 3.1 К найденные значения m_{11} *превышают атомную массу*.

Отметим, что значения m_{11} в парообразной фазе при всех температурах меньше таковых жидкой фазы гелия, а при критических условиях составляют 0.551 часть атомной массы гелия m_{He} . Представляет интерес сравнить с этой величиной наибольшее значение массы m_{11} H_2O воды (0.59695), которое достигается в стабильном состоянии жидкости при температуре тройной точки. Если связывать явление бозеконденсации в H_2O воде с участием протонов как самых лёгких частиц, обнаруженных в воде и к тому же образующих протонные пары, классические (тримеры) резонансы Ефимова и другие n -меры Ефимова, то в таком случае получим, что масса m_{11} H_2O воды (0.59695) составляет 0.593 часть массы протона. Этот результат совпадает с значениями массы m_{11} гелия в жидком состоянии при околокритических температурах.

6.6.

ПРОТОННЫЕ ПАРЫ И n -МЕРЫ ЕФИМОВА В H_2O ЖИДКОСТИ

В связи с обнаружением скачкообразного увеличения массы m_{11} в процессе конденсации равновесного пара в случае простых (гелий) и сложных (H_2O , D_2O) веществ остановимся более подробно на некоторых методиках, которые были разработаны и использованы в наших работах [354; 447] для обнаружения протонных пар и n -меров Ефимова в H_2O жидкости.

Обнаружение протонных пар в H_2O жидкости связано с исследованием бозон-фермионных контрастов синергетики структурных единиц жидких D_2O и H_2O . Концентрированные растворы D_2O в обычной воде являются токсичными [392; 393; 402; 450; 451; 467; 470]. Однако накопление новых сведений о влиянии тяжелых изотопов некоторых элементов на живой организм, в том числе продление жизни низших

животных [451] и способность молекул D_2O среды промотировать гибель как здоровых, так и злокачественных клеток [393; 449; 450; 465; 466], открывает новые перспективы применения различных изотопов в медицине. Это, в свою очередь, повышает актуальность исследования свойств изотопов водорода в воде [31; 194; 195; 335; 341; 343; 344; 348; 350-353; 395; 408; 444], которая является основой внутренней среды живого организма. Чувствительность экспериментальных методов не достаточна, либо существующую современную технику невозможно применить для объяснения поведения изотопов водорода в живом организме, что выдвигает на передний план методы моделирования.

6.6.1.

КОНФИГУРАЦИОННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТОЖДЕСТВЕННЫХ ЧАСТИЦ И РАЗЛИЧИЕ СВОЙСТВ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Путем моделирования термодинамических свойств [194; 195; 335; 343; 344; 348; 350-353; 395; 444] и структуры [31; 345; 351] воды удалось обнаружить различие вкладов в теплоемкость частиц с массой D^+ и H^+ [195; 352; 353; 395; 444]. Эти успехи достигнуты в рамках модели структурных единиц жидкости [194; 213, с. 14], теории перколяции [84, с. 432; 295; 359] и теории квантового газа по Эйнштейну [333, с. 481]. Различие свойств D^+ и H^+ проявляется в конфигурационной теплоемкости (C_c), которую можно представить из двух слагаемых C_{c1} и C_{c2} [343]. Первое из которых (C_{c1}) практически одинаково для H_2O и D_2O и может классифицироваться как *конфигурационная теплоемкость различных частиц* [194]. Вклады конфигурационных колебаний изотопов водорода входят во второе слагаемое (C_{c2}), которое, в отличие от (C_{c1}), будем называть *конфигурационной теплоемкостью тождественных частиц*.

Значения составляющей C_{c1} находятся теоретически [194] методами комбинаторики [203, с. 447] в рамках модели структурных единиц жидкости [194; 213, с. 27] и теории перколяции [84, с. 432-440; 295; 359] по формуле (4.10):

$$C_{c1} = R \cdot G \cdot \ln (g \cdot f_0^p),$$

где R – универсальная газовая постоянная; f_0 – число активных центров молекулы; G, p – гель-фракция и доля занятых активных центров молекулы (рассчитываются по теории перколяции, формализм расчета в зависимости от температуры и давления приведен в работах [31; 194;

195; 335; 341; 343; 344; 348; 350–353; 395]). В теплоемкости C_{cl} учитываются конфигурационные колебания (движения) только однородных с позиции теории перколяции принципиально различных частиц (молекул), образующих структурную единицу жидкости.

Составляющая C_{c2} может быть найдена по разности $C_{c2} = C_c - C_{cl}$. Конфигурационные колебания изотопов водорода проявляются совместно с таковыми других «неоднородных» с позиций теории перколяции частиц, входящих в состав: двух типов молекул первой координационной сферы [25; 27; 102; 394]; интерьера (объема) и экстерьера (поверхностей) структурной единицы; соседних структурных единиц жидкости. Непосредственно из данных по теплоемкости невозможно объяснить причины различия значений C_{c2} протиевой и дейтериевой воды.

6.6.2.

КВАНТОВЫЙ ХАРАКТЕР КОНФИГУРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ

Необходимость привлечения дополнительных методик обусловлена сложностью задачи оценки и классификации вкладов в теплоемкость C_{c2} по типу тождественных частиц. В связи с этим остановимся на некоторых особенностях взаимодействия последних.

Конфигурационные колебания можно отнести к числу обменных взаимодействий. Обменное взаимодействие имеет специфический квантовый характер [416, с. 267]. При взаимодействии (интерференции) тождественных частиц амплитуды колебаний могут вычитаться или складываться. По этому признаку первые из них называются фермионами, а вторые – бозонами [417, с. 31].

Различие свойств легкого (протия, H) и тяжелого (дейтерия, D) изотопов водорода обнаруживается в процессах рассеяния нейтронов [461, с. 437–443; 472], в которых проявляется тождественность нейтронов и протонов [416, с. 271; 417, с. 24]. У протия, в отличие от дейтерия и других атомов, длина нейтронного рассеяния оказывается отрицательной, а замена протия на дейтерий проявляется в виде «бозонных пиков» [152].

В D_2O и H_2O жидкостях могут проявляться как бозоны (например, D_2O , H_2O , D^+ , OD^+ , H, OH), так и фермионы (D, OD, H^+ , OH^- и другие частицы). Этот перечень может быть продлен включением в число бозонов электронных [468] и протонных [417, с. 56] пар. Взаимодействие фермионов может привести к затуханию колебаний частиц и пониже-

нию теплоемкости среды. Напротив, следствием взаимодействия бозонов может быть возбуждение колебаний и повышение теплоемкости среды. Из сравнения значений теплоемкости C_{e2} протиевой и тяжелой воды (см. рис. 4.10) следует, что в конфигурационной теплоемкости D_2O проявляются свойства бозонов. Наличие отрицательных и положительных значений теплоемкости C_{e2} в случае H_2O жидкости свидетельствует о фермионных и бозонных вкладах.

6.6.3.

ЧАСТОТА КОНФИГУРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ КАК КРИТЕРИЙ СРАВНЕНИЯ СВОЙСТВ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Заметное обменное взаимодействие может иметь место лишь в случаях, когда тождественные частицы находятся в близких состояниях – локализованы в малой области пространства или имеют близкие значения энергии и импульса [416, с. 270]. Локализация частиц и распределение значений энергии и импульса зависят от параметров состояния, поэтому и проявление различий свойств фермионов и бозонов в составляющих теплоемкости (и других свойствах) веществ является переменной величиной.

В связи с этим возникла необходимость в классификации параметров состояния по наиболее характерным признакам, учитывающим квантовые состояния частиц системы. Для этих целей в работах [195; 352; 353] используется двухуровневая классификация идеального квантового газа по Эйнштейну [421], к которой впоследствии добавлен уровень – с «критической адиабатой» [395; 443; 444] и «тепловой длинной волны» [354; 445; 447]. Для определения типа частиц жидкости, участвующих в конфигурационных колебаниях, используются методики сравнения скоростей [195; 352; 353; 395; 443; 444] и частот [354; 445; 447] частиц жидкости и квантового газа.

Остановимся более подробно на серии работ [354; 445; 447], которые посвящены моделированию фундаментальных различий свойств изотопов водорода *путём сравнения частот колебаний и составляющих конфигурационной теплоемкости жидких H_2O и D_2O в стабильном и переохлажденном состояниях в рамках модели структурных единиц жидкости, теории перколяции и теории идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну. Вклады в конфигурационную теплоемкость C_{e2} классифицируем по типу тождественных частиц.* Для этого (совместно с методикой работ [195; 353; 395; 444]) используем

сравнение частот конфигурационных колебаний (f_c , см^{-1}) частиц жидкости с частотами колебаний частиц идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну (f_E) и частотами мод межмолекулярных (либрационных f_L и трансляционных f_T , см^{-1}) колебаний воды.

Положим, что в случае идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну скорость движения частиц (v) совпадает со скоростью звука (c_{3B}).

$$v = ((C_p/C_v) \cdot R \cdot T / M)^{1/2}, \quad (6.7)$$

где C_p/C_v – показатель адиабаты; C_p и C_v – изобарная и изохорная теплоемкость газа; M – молярная масса частицы; T – температура.

Особенностью частот колебаний частиц идеального квантового газа (F_E) является то, что они определяются температурой и показателем адиабаты, но не зависят от массы частицы:

$$\lambda = N \cdot h / (M \cdot v). \quad (6.8)$$

$$F_E = v / \lambda = (C_p/C_v) \cdot R \cdot T / (N \cdot h). \quad (6.9)$$

Или в единицах см^{-1} :

$$f_E = (C_p/C_v) \cdot R \cdot T / (c \cdot N \cdot h), \quad (6.10)$$

где c – скорость света в $\text{см}/\text{с}$; h – постоянная Планка; N – число Авогадро; λ – длина волны по де Бройлю.

Насыщенному идеальному одноатомному квантовому газу по Эйнштейну соответствует показатель адиабаты $C_p/C_v = 3/2$, тогда как в случае ненасыщенного газа – он изменяется от $5/3$ до $3/2$ [333, с. 501]. Частицам квантового газа с «тепловой длиной волны» [416, с. 606] соответствует показатель адиабаты $C_p/C_v = 2 \cdot \pi$, критической адиабате – $C_p/C_v = 1$.

В отличие от частот колебаний идеального газа, частоты конфигурационных колебаний частиц жидкости (f_c), найденные по изложенной выше методике, зависят от массы частицы и скорости звука в жидкости (c_{3B}):

$$f_c = c_{3B} / \lambda = (c_{3B})^2 \cdot M / (c \cdot N \cdot h). \quad (6.11)$$

Сравнивая значения частот f_c и f_E при одних и тех же температурах, можно оценить область температур возможного равновесного перехода «квантовый газ – квантовый конденсат» и массу частиц, участвующих в этом переходе. Сопоставление особенностей кривых температурной зависимости конфигурационной теплоемкости C_{c2} и частот f_c и

f_E может нести информацию, необходимую для дифференциации вкладов в величину C_{c2} по типу тождественных частиц и связи конфигурационной теплоемкости тождественных частиц с возможностью равновесного перехода «квантовый газ – квантовый конденсат».

6.6.3.1.

ФОРМУЛЫ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ СРАВНЕНИЯ СВОЙСТВ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА

Значения величины C_c , необходимые для оценки конфигурационной составляющей теплоемкости C_{c2} , представленной на рисунке 4.10, находили вычитанием колебательной (C_{kol}) и инфинитной (C_{inf}) составляющих из значений изохорной (C_v) теплоемкости. Расчеты выполнены с использованием данных, взятых из работ [25; 26, с. 102; 27; 33; 102; 214; 337; 394; 399; 402; 403; 464, с.14; 469]. В области переохлажденного состояния воды при отсутствии данных изохорную теплоемкость и ее составляющие оценивали по методикам, изложенным в работах [31; 195; 335; 341; 345; 444]. Различия значений C_{c2} в области температур стабильного состояния D_2O и H_2O воды надежно установлены. Менее обоснованы результаты сравнения в области температур переохлажденного состояния жидкости, поскольку в этом случае различие значений сравниваемых величин не превышает $3 J/(mol \cdot K)$, что находится в пределах погрешностей оценки значений теплоемкости [33; 337].

Колебательную теплоемкость рассчитывали по Эйнштейну. При оценке температурного сдвига частот учитывали коэффициенты расширения двух типов молекул первой координационной сферы [341] по данным [25; 27; 102; 394]. В области температур переохлажденного состояния жидкости коэффициенты расширения молекул второго типа (α_2) корректировали по конфигурационной теплоемкости (C_c). Для перехода от значений C_c к α_2^2 использовали формулу $\alpha_2^2 = C_c \cdot \beta_T / (V \cdot T)$ по Путинцеву [29, с. 125], которая в области температур, прилегающих к тройной точке воды, дает значения, совпадающие с данными [27]. Значения объема (V) и изотермического коэффициента сжимаемости (β_T) оценивали по результатам расчетов изобарной и изохорной теплоемкости методом последовательных приближений. Методика перехода от дифференциальных к интегральным значениям коэффициента

температурного сдвига частот взята по [156]. Частоты мод межмолекулярных колебаний при температурах плавления взяты по [29, с. 121].

Полученные значения частот межмолекулярных колебаний представлены на рисунках 6.9 и 6.10. Температурная зависимость частот мод как либрационных (f_{L1} , f_{L2} , f_{L3}), так и трансляционных (f_{T1} , f_{T2} , f_{T3}) колебаний, имеет одинаковый вид, поскольку связывается с одним и тем же коэффициентом, который уменьшается практически в два раза по мере нагревания воды от 0 К до критической температуры.

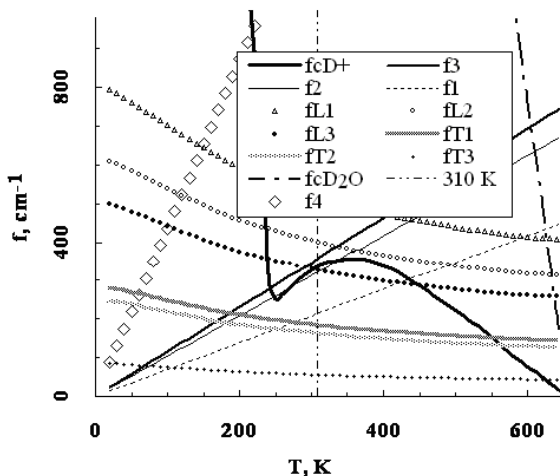


Рис. 6.9. Частоты колебаний (f , cm^{-1}) частиц с массой катиона дейтерия (D^+) и молекул (D_2O) в жидком состоянии D_2O воды в ортобарных условиях в зависимости от температуры (T , К): частоты конфигурационных колебаний (f_{CD^+} , f_{CD_2O}); в идеальном одноатомном квантовом газе ненасыщенном (f_3) и насыщенном (f_2) по Эйнштейну, с адиабатой 2π (f_4) и критической (f_1) в сравнении с частотами мод либрационных (f_{L1} , f_{L2} , f_{L3}) и трансляционных (f_{T1} , f_{T2} , f_{T3}) межмолекулярных колебаний.

Частоты конфигурационных колебаний (f_c , см. рис. 6.9 и 6.10) рассчитывали по формуле (6.11), используя молярные массы молекул

(D₂O, H₂O) и изотопов водорода (D⁺, H⁺). При расчетах приведенной массы (m_r) протонной пары (2H⁺) учитывали массу атома кислорода (M_O) и удвоенную массу протона (M_{2H^+}) по формуле [462, с. 194; 463, с. 280-285]:

$$1/m_r = 1/M_O + 1/M_{2H^+}. \quad (6.12)$$

6.6.3.2. ПРОТОННЫЕ ПАРЫ КАК БОЗОНЫ

Результаты расчетов значений конфигурационной теплоемкости (C_{c2} , J/(mol·K)) для D₂O и H₂O на линии насыщения жидкости представлены на рисунке 4.10 в зависимости от температуры (T , K). На рисунках 6.9 и 6.10 вместе с частотами конфигурационных и межмолекулярных колебаний приведены рассчитанные по формуле (6.10) частоты колебаний частиц идеального одноатомного квантового газа ненасыщенного (f_3) и насыщенного (f_2) по Эйнштейну, а также значения частот частиц газа с критической адиабатой (f_1) и «тепловой длиной волны» (f_4).

В случае D₂O жидкости можно выделить три максимума значений C_{c2} (см. рис. 4.10): первый (низкотемпературный) – при 240 K, второй – при 300 K и третий (высокотемпературный) – в области температур выше 640 K. В случае H₂O жидкости в кривой температурной зависимости C_{c2} имеется ряд особенностей: все значения C_{c2} понижены относительно таковых для D₂O жидкости; в области температур второго максимума, который практически сливается с первым (см. рис. 4.5), значения C_{c2} уменьшаются по мере повышения температуры; имеется обширная область температур от 350 до 640 K, в которой значения (C_{c2} , H₂O) отрицательны.

Кривые температурной зависимости трансляционных (f_{T1}, f_{T2}, f_{T3}) и либрационных (f_{L1}, f_{L2}, f_{L3}) частот, представленных на рисунках 6.9 и 6.10, выпуклы к оси температур. При температуре гомеостаза (310 K) в области первых из них располагаются частоты конфигурационных колебаний частиц с массой H⁺ (рис. 6.10), а в области вторых – частоты частиц с массой D⁺ (рис. 6.9). Частоты колебаний идеального квантового газа с различными значениями показателя адиабаты (f_1, f_2, f_3, f_4) равны нулю при температуре 0 K и под разными углами лучами расходятся по мере повышения температуры.

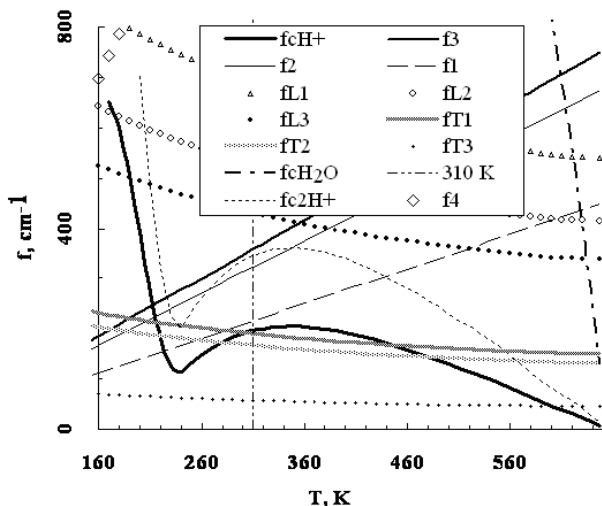


Рис. 6.10. Частоты колебаний (f , cm^{-1}) частиц с массой молекул воды (H_2O), протона (H^+) и протонной пары (2H^+) в жидком состоянии H_2O воды на линии насыщения жидкости в зависимости от температуры (T , K): частоты конфигурационных колебаний ($f_{\text{cH}_2\text{O}}$, f_{cH^+} , $f_{\text{c}2\text{H}^+}$); в ненасыщенном (f_3) и насыщенном (f_2) квантовом газе по Эйнштейну, с адиабатой 2π (f_4) и критической (f_1) в сравнении с частотами мод либрационных (f_{L1} , f_{L2} , f_{L3}) и трансляционных (f_{T1} , f_{T2} , f_{T3}) межмолекулярных колебаний.

Частоты конфигурационных колебаний молекул жидкости ($f_{\text{cD}_2\text{O}}$ и $f_{\text{cH}_2\text{O}}$) расположены в области околоскритических температур. Кривые температурной зависимости конфигурационных частот фрагментов молекул с массой D^+ , H^+ и протонной пары (2H^+) с повышением температуры круто падают вниз в области 200–240 К, проходят через минимум при 240–250 К и максимум при 350 К.

Наибольшего отклонения от нуля конфигурационной теплоемкости тождественных частиц $\text{C}_{\text{c}2}$ можно ожидать при температурах, при которых переходы частиц жидкости из состояния «квантовый газ» в состояние «квантовый конденсат» могут быть обратимыми. В свою очередь, переходы «квантовый газ – квантовый конденсат» наиболее

вероятны в области перекрыwania частот конфигурационных колебаний частиц и квантового газа по Эйнштейну. Частоты колебаний квантового газа по Эйнштейну (см. рис. 6.9. и 6.10) располагаются между лучами (f_3) и (f_2). В случае тяжелой воды при температурах первых двух бозонных пиков в эту область попадают частоты конфигурационных колебаний частиц с массой D^+ (f_{cD^+} , рис. 6.9), а в области высокотемпературного бозонного пика C_{c2} – частоты частиц с массой молекул жидкости (f_{cD_2O}) и надмолекулярных образований.

Из сравнения рисунков 4.5, 4.10 и 6.10 следует, что высокотемпературный бозонный пик C_{c2} протиевой воды классифицируется, подобно D_2O , как проявление конфигурационных колебаний тяжелых частиц – молекул и более крупных частиц, которые могут участвовать в обратимых переходах «квантовый газ – квантовый конденсат», что подтверждает ранее полученный результат [395; 444]. В этой области температур, как и при других температурах, проявляются и фермионы. Это следует из сравнения значений C_{c2} , которые включают слагаемое (4.44):

$$C_{c3} = K_3 \cdot R \cdot G \cdot (s \cdot g)^4 \cdot \ln(4 \cdot g),$$

где $s = 1 - G$ – золь-фракция; K_3 – коэффициент. Из сравнения расчетных и экспериментальных значений изохорной теплоемкости следует, что в случае H_2O коэффициент K_3 равен 1, а в случае D_2O – в 2 раза больше.

Для объяснения происхождения положительных значений конфигурационной теплоемкости тождественных частиц протиевой воды, наблюдающихся при температурах первых двух пиков C_{c2} тяжелой воды, пришлось предположить возможность участия в конфигурационных колебаниях протиевой воды *протонных пар как бозонов*. Оказалось, что линия тренда частот конфигурационных колебаний протонной пары (f_{c2H^+} , рис. 6.10) повторяет таковую (f_{cD^+} , рис. 6.9) для катионов D^+ в том случае, когда масса протонной пары рассчитывается как приведенная по формуле (6.12). В таком случае температурное уменьшение и переход в отрицательную область значений C_{c2} протиевой воды при температурах второго бозонного пика D_2O объясняется уменьшением концентрации протонных пар, вследствие распада последних и конверсии протонов в состояние фермионов. Такой вывод согласуется с увеличением координационных чисел молекул и трансформации преимущественно тетраэдрической структуры воды в пентагональную структуру по мере нагревания жидкости в рассматриваемой области температур [31; 345; 351].

Частоты (f_4), соответствующие «тепловой длине волны частиц», используются в теории БЭК газов [471]. В случае воды при температуре максимума произведения давления и объема насыщенного пара (около 505 К) частоты f_4 перекрываются с частотами конфигурационных колебаний молекул f_{CD_2O} и f_{CH_2O} (на рисунке 6.9 и 6.10 не показаны; см. рис. 6.11), а при более высоких температурах – с частотами надмолекулярных соединений. Пересечение кривых f_{cD+} и f_{cH+} с лучом (f_4) при 210-220 К находится в области левой (низкотемпературной) границы бозонных пиков теплоемкости переохлажденных D_2O и H_2O жидкостей.

6.6.3.3.

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИМЕРЫ И ТРИМЕРЫ ВОДЫ

Остановимся более подробно на моделировании особенностей температурной зависимости составляющих изохорной теплоёмкости воды при околоскритических температурах. Для этого обратимся к нашим работам [445; 447], целью которых является моделирование различий составляющих конфигурационной теплоемкости тяжелой и легкой воды в области околоскритических температур в рамках модели структурных единиц жидкости и теории перколяции.

Для достижения поставленной цели, как и в случае [354], в [445; 447] использованы соотношения (6.7) – (6.11).

В области температур гомеостаза и переохлажденного состояния воды конфигурационная теплоемкость подразделена на две составляющие [195; 353; 395; 443; 444]. Вторая из них (C_{c2}) в случае D_2O имеет только положительные значения, что связывается с проявлением свойств бозонов. Наличие отрицательных и положительных значений теплоемкости C_{c2} в случае H_2O жидкости отнесено за счет фермионных и бозонных вкладов.

В случае теплоемкости воды в области околоскритических температур, в отличие от температур гомеостаза и переохлажденного состояния жидкости, в первом приближении отсутствует различие конфигурационной теплоемкости D_2O и H_2O . Это отражается в расчетных соотношениях составляющих конфигурационной теплоемкости. В работе [395] для области околоскритических температур в составе конфигурационной теплоемкости C_c (4.45) выделено третье слагаемое (C_{c3} , (4.44)).

Для составляющей C_{c3} , которую будем называть *конфигурационной теплоемкостью тяжелых тождественных частиц*, в работе [395] в формуле (4.44) коэффициент K_3 принят равным 1 как для D_2O , так и

H_2O . В работе [354] проведено более тщательное сопоставление расчетных и экспериментальных значений изохорной теплоемкости D_2O и H_2O при условиях, соответствующих непосредственной близости к критическим температурам. На основании такого сопоставления установлено, что коэффициент K_3 в случае H_2O близок к значению 1, тогда как в случае D_2O жидкости этот коэффициент оказался в два раза больше. Установленный факт может свидетельствовать о проявлении в *конфигурационной теплоемкости тяжелых тождественных частиц* различий бозонов и фермионов, а температурный ход составляющей C_{c3} характеризовать как *бозонный пик*. В случае H_2O пониженным оказывается не только коэффициент K_3 в формуле (4.44), но и расчетные значения теплоемкости C_{c3} , относительно таковых для D_2O . Так, например, при температуре 643.89 К, которая практически соответствует критической температуре D_2O [214], $C_{c3} = 12 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. При близких условиях (644 К) в случае протиевой воды $C_{c3} = 10 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Разность значений C_{c3} для сравниваемых жидкостей ($2 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$) хорошо согласуется с низкотемпературными оценками. В данном случае полученное значение находится на уровне величины C_{c1} , которая при рассматриваемых условиях соответствует $3 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ для D_2O и H_2O . Различие значений теплоемкости C_{c3} D_2O и H_2O отражается и в относительных величинах: Величина C_{c3} D_2O воды составляет 15.0 % от изохорной теплоемкости, тогда как в случае H_2O – 12 % (см. таблицу 4.14).

Непосредственно из значений теплоемкости невозможна классификация вкладов по типу частиц, участвующих в конфигурационных колебаниях. Методика классификации [354; 445; 447], основанная на применении теории идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [421], использует сравнение скоростей частиц жидкости и газа [395]. В работах [445; 447], как и в случае [354], для определения типа частиц жидкости, участвующих в конфигурационных колебаниях, используется метод сравнения частот (формулы (6.7) – (6.11)). Сравниваются частоты конфигурационных колебаний частиц жидкости с частотами колебаний частиц квантового идеального газа по Эйнштейну [421]. Для оценки частот колебаний используются значения длины волны по де Бройлю и скорости звука. Отличительной особенностью такой методики является то, что при постоянной температуре частота колебаний частиц идеального квантового газа зависит от показателя адиабаты, но не связана с массой частицы. В случае конфигурационных колебаний частиц жидкости частота колебаний зависит от массы

частицы. Совпадение частот колебаний частиц жидкости и квантового газа может свидетельствовать о возможности участия последних в обратимых переходах «квантовый газ – квантовый конденсат» по Эйнштейну.

На рисунке 6.11 приведены частоты конфигурационных колебаний молекул и надмолекулярных образований D_2O и H_2O в сравнении с частотами колебаний идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну (f_2, f_3), с адиабатой $2 \cdot \pi$ (f_4) и критической адиабатой (f_1).

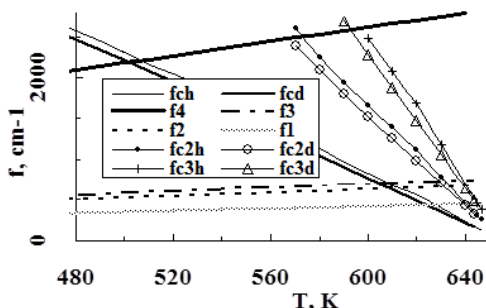


Рис. 6.11. Частоты (f, cm^{-1}) конфигурационных колебаний частиц жидкости D_2O (f_{cd}, f_{c2d}, f_{c3d}) и H_2O (f_{ch}, f_{c2h}, f_{c3h}) при температурах (T, K): частоты колебаний мономеров (f_c), димеров (f_{c2}), тримеров (f_{c3}); частиц идеального квантового газа, насыщенного (f_2) и ненасыщенного (f_3), по Эйнштейну; с критической (f_1) и $2 \cdot \pi$ (f_4) адиабатой.

Совпадения (пересечения) частот конфигурационных колебаний частиц жидкости и частот колебаний квантового газа (с различными показателями адиабаты) распределены в пространстве *частота-температура*. По мере приближения к критической температуре более вероятными становятся совпадения частот конфигурационных колебаний тяжелых частиц жидкости и квантового газа с низкими значениями показателя адиабаты.

Увеличение массы частиц жидкости, участвующих в конфигурационных колебаниях тяжелых тождественных частиц и обратимых переходах «квантовый газ – квантовый конденсат» по Эйнштейну, по мере повышения температуры выше 600 – 610 К отражается в формуле (4.44) параметром (g). При повышении температуры выше 610 К число молекул (g) в структурных единицах H_2O [194] и D_2O [195] возрастает.

Связь резкого подъема изохорной теплоемкости с конфигурационной составляющей в области околоскритических температур обнаруживается также в случае аммиака и некоторых других жидкостей.

Квантовый газ с показателем адиабаты $2\cdot\pi$ находит применение при моделировании конденсации по Бозе – Эйнштейну в случае переохлажденных газов при температурах около 0 К [429; 471]. В случае H_2O и D_2O совпадение частот колебаний частиц «квантового газа» с показателем адиабаты $2\cdot\pi$ (f_4) и частот конфигурационных колебаний мономеров жидкости (f_{ch} , f_{cd}) наблюдается при температурах 500-510 К.

В области температур 500-510 К находится максимум произведения равновесного давления на объем насыщенного пара H_2O и D_2O (по данным [214]). Обнаруженное совпадение температур может означать, что с вероятностью обратимых переходов «квантовый газ – квантовый конденсат» связаны как свойства жидкого состояния воды, так и свойства насыщенного пара: при отсутствии гравитационных полей частицы насыщенного пара не покидают пределы жидкости – «естественной ловушки квантового конденсата». Из рисунка 6.11 следует, что подобные переходы в случае насыщенного пара, содержащего димеры и более крупные частицы, становятся более вероятными при повышении температуры в области околоскритических температур. В случае H_2O и D_2O совпадение частот колебаний частиц «квантового газа» с показателем адиабаты $2\cdot\pi$ (f_4) и частот конфигурационных колебаний молекулярных димеров (f_{2ch} , f_{2cd}) и тримеров (f_{3ch} , f_{3cd}) жидкости наблюдается при температурах в области 570 и 590-600 К соответственно.

Такой вывод вполне согласуется с результатами исследований параметров димеризации насыщенного пара воды [452].

6.6.4.

ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СВОЙСТВ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА ПО СКОРОСТИ ЗВУКА ЖИДКОСТИ И КВАНТОВОГО ГАЗА

В работах [194; 195; 353; 395; 443; 444] дифференциация вкладов различных частиц в C_{v2} основана на сравнении скорости звука в жидкости и идеальном одноатомном квантовом газе по Эйнштейну [333, с. 481-502].

Общей характеристикой жидкости и идеального квантового газа по Эйнштейну может быть скорость звука в жидкости. Эта величина определяется экспериментально, легко рассчитывается по плотности и

адиабатической сжимаемости жидкости, а в случае идеального газа находится по формуле (6.7), которую представим в виде

$$c_{зв} = ((C_p/C_v)_{gas} \cdot R \cdot T / M_{gas})^{1/2}, \quad (6.13)$$

где значения теплоемкости C_p , C_v и масса (M_{gas}) относятся к частицам, которые находятся или рассматриваются в состоянии идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну.

Введем обозначения: c_1 – скорость звука, соответствующая квантовому газу с критической адиабатой (равной 1); c_2 – скорость звука, соответствующая насыщенному квантовому газу; c_3 – скорость звука идеального ненасыщенного одноатомного квантового газа по Эйнштейну.

6.6.4.1.

ОБЛАСТЬ ТЕМПЕРАТУР ГОМЕОСТАЗА

На рисунке 6.12 приведена температурная зависимость скорости звука (c) в обычной воде на линии насыщения жидкости.

Зависимость $c(T)$ характеризуется наличием максимума и существенным понижением скорости звука по мере удаления от температурной области максимума. Критическая температура соответствует границе термодинамической устойчивости жидкой фазы, которая определяется условием $(dp/dV)_T = 0$ [358]. Сжимаемость среды в таком случае равна бесконечности, а скорость звука равна нулю. Следовательно, при околоскритических температурах скорость звука уменьшается по мере приближения к критической температуре.

На рисунке 6.12 приведены также значения скорости звука, найденные в [443] по формуле (6.13) для частиц с массой атомов легкого изотопа водорода при различных состояниях идеального квантового газа (c_1 , c_2 , c_3) и кислорода (c_{3O}) по Эйнштейну в состоянии ненасыщенном (c_3 , c_{3O}), насыщенном (c_2) и при показателе адиабаты, равном 1 (c_1).

Из рисунка 6.12 следует, что во всех случаях скорость звука газа Н водорода не стыкуется с кривой скорости звука обычной воды на линии насыщения. Это означает, что в обычной воде на линии насыщения Н водород находится в конденсированном состоянии. Более тяжелые частицы, например атомы кислорода (c_{3O} на рисунке 6.12), при температурах максимума скорости звука находятся в состоянии квантового газа.

Масса катиона дейтерия D^+ практически в два раза больше массы H^+ , поэтому все кривые (c_1 , c_2 , c_3), соответствующие D^+ , по значениям,

найденным по формуле (6.13) с коэффициентом ($2^{-1/2}$) относительно данных для H^+ , оказываются сдвинутыми вниз относительно кривой $c(T)$ в случае изображения их на рисунке.

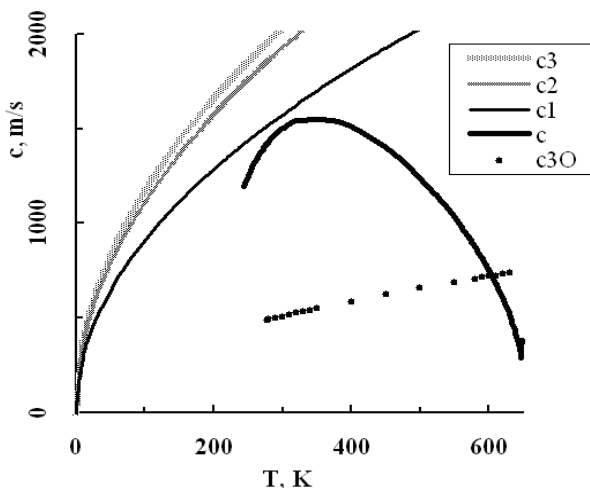


Рис. 6.12. Скорость звука в обычной воде (c , m/s) при температурах (T , K) на линии насыщения жидкости (c) и в условиях образования идеального одноатомного квантового газа H водорода (c_1 , c_2 , c_3) и кислорода (c_{3O}) по Эйнштейну в состоянии ненасыщенном (c_3 , c_{3O}), насыщенном (c_2) и при показателе адиабаты, равном 1 (c_1) [443]

При этом максимум кривой $c(T)$ оказывается в области линий температурной зависимости величин c_2 , c_3 , подобно расположению частот (f_{cD^+} , f_2 , f_3) при температурах гомеостаза на рисунке 6.9. Это означает, что катионы D^+ , в отличие от H^+ , при температуре гомеостаза находятся в состоянии равновесия «квантовый газ по Эйнштейну – конденсат», обуславливая высокие значения конфигурационной теплоемкости D_2O воды относительно таковой H_2O жидкости.

При повышении температуры конфигурационная теплоемкость воды проходит через минимум при температурах около 600-610 K. При этих температурах скорость звука в жидкости уже существенно понижена (см. рис. 6.12). Из расчетов по формуле (6.13) следует, что в этой

области температур кривые $c_{30}(T)$ и $c(T)$ пересекаются. Факт пересечения $c_{30}(T)$ и $c(T)$ в процессе повышения температуры можно интерпретировать как равновесный переход частиц с атомной массой кислорода из состояния ненасыщенного квантового газа в состояние насыщенного идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну и из состояния «квантовый газ» в состояние «конденсат».

При дальнейшем повышении температуры (вплоть до критической) всё более крупные частицы участвуют в равновесном переходе «квантовый газ – конденсат», что, в частности, сопровождается резким ростом значений конфигурационной теплоемкости жидкости. Используя, например, значения скорости c_l , по формуле (6.13) можно рассчитать число молекул воды (n_l) в таких надмолекулярных соединениях воды.

6.6.4.2.

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ФУНКЦИЯ n-МЕРОВ ВОДЫ В ОБЛАСТИ ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

Рассмотрим, что происходит с атомами кислорода и другими более тяжелыми частицами по мере повышения температуры и удаления от температуры максимума скорости звука.

Напомним, что при постоянной температуре с увеличением атомной массы частицы скорость звука идеального газа уменьшается. По формуле (6.13) можно найти атомную (молярную) массу идеального квантового газа, а также число молекул (n) среды, из которого можно составить частицу квантового газа. Значения (n) в таком случае существенно зависят от выбора состояния идеального квантового газа.

При температурах 603–609 К наблюдается переход частиц с атомной массой кислорода из состояния ненасыщенного квантового газа в состояние насыщенного идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну. При дальнейшем повышении температуры аналогичный квантовый переход могут претерпевать частицы с массой молекулы воды и более тяжелые частицы. Предположим, что на линии насыщения жидкости по мере повышения температуры выше 600–610 К все более тяжелые частицы находятся в состоянии ненасыщенного квантового газа по Эйнштейну. Количество молекул в таких частицах, найденное по формуле

$$n_3 = ((c_3/c_{liq})^2) \cdot m_H/m_{H_2O}, \quad (6.14)$$

где c_{liq} – скорость звука в жидкости, существенно возрастает по мере повышения температуры.

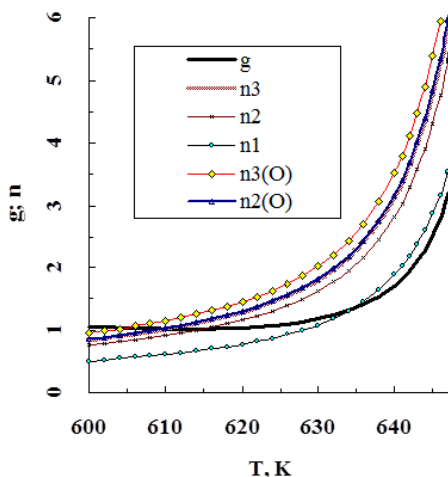


Рис. 6.13. Температурная зависимость найденных из скорости звука значений чисел атомов кислорода ($n_2(O)$, $n_3(O)$) и молекул воды (n_1 , n_2 , n_3) в сравнении с числом молекул g в структурных единицах жидкости обычной воды при околоскритических температурах (T , K)

По аналогии найдем:

$$n_2 = ((c_2/c_{liq})^2) \cdot m_H/m_{H_2O}; \quad (6.15)$$

$$n_1 = ((c_1/c_{liq})^2) \cdot m_H/m_{H_2O}, \quad (6.16)$$

где n_2 , n_1 – число молекул H_2O в частицах насыщенного квантового газа и частицах газа с критической адиабатой, характеризующегося равенством $C_p = C_v$.

Результаты подобного расчета значений n_i , где $i = 1; 2; 3$, приведены на рисунке 6.13 в сравнении с числом молекул g в структурных единицах жидкости. Из сравнения температурных функций значений n_i , где $i = 1; 2; 3$, и чисел молекул в структурных единицах жидкости (g) следует, что сравниваемые имеют одинаковый вид температурной зависимости в области околоскритических температур. Причем при температурах выше 630 – 635 K, линии $n_1(T)$ и $g(T)$ практически совпадают.

В случае воды в области 600 – 610 K по мере повышения температуры число молекул в структурных единицах жидкости g на линии

насыщения жидкости проходит через минимум (см. рис. 2.1, 4.1). Значения g и n_l возрастают по мере приближения к критической температуре (см. рис. 6.13). При температурах выше 610 К всё более крупные частицы участвуют в обратимых переходах «квантовый газ – конденсат», которые в данном случае могут рассматриваться как частный случай конфигурационных колебаний, обуславливающих температурный ход как конфигурационной теплоёмкости, так и чисел молекул в структурных единицах жидкости (g) в области околочритических температур.

Полученный результат с совершенно новых позиций объясняет причины флуктуаций в жидкостях и истоки высоких значений конфигурационной теплоемкости воды при околочритических температурах.

6.6.4.3.

КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПЕРЕОХЛАЖДЁННОЙ ВОДЕ

Как уже отмечалось, скорость звука в обычной воде существенно уменьшается по мере понижения температуры ниже температуры тройной точки. В связи с этим, предполагаемые [384; 404; 453-460; 469] низкотемпературные критические явления в области температур крайней неустойчивости жидкости (*'no man's land'* [384]) так же, как и в случае высоких температур, могут быть связаны с обратимыми переходами «квантовый газ – конденсат».

Обратимый переход «квантовый газ – конденсат» в случае тяжелых частиц, например таких, как атомы кислорода, в условиях низких температур возможен лишь при низких значениях скорости звука в жидкости. Это обусловлено как большой массой атома кислорода, так и условиями низких температур, поскольку скорость звука идеального газа зависит от температуры. В данном случае атомы кислорода могут осуществить переход «квантовый газ – конденсат» лишь в непосредственной близости к границе термодинамической устойчивости жидкой фазы $(dp/dV)_T = 0$, характеризующейся низкими значениями скорости звука.

При низких температурах более благоприятные условия для осуществления обратимого перехода «квантовый газ – конденсат» имеют

легкие частицы, например такие, как атомы водорода. При каких температурах и давлениях могут осуществляться такие переходы, можно выяснить из анализа особенностей рисунка 6.14.

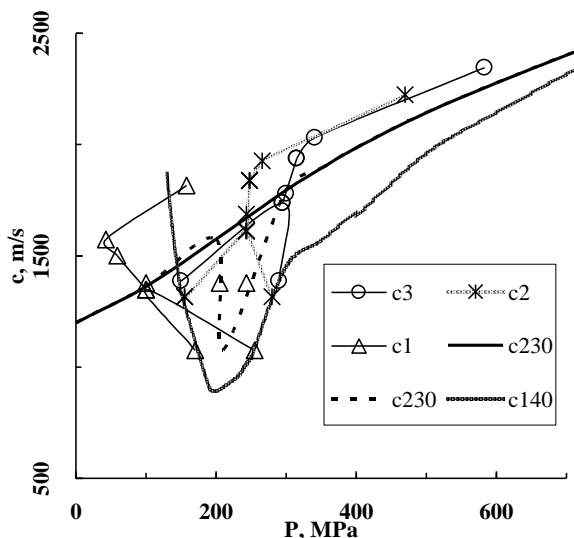


Рис. 6.14. Скорость звука (c , m/s) в обычной воде в зависимости от давления (P , MPa) при температурах 140 K (c_{140}), 230 K (c_{230}) и в условиях образования идеального одноатомного квантового газа H водорода по Эйнштейну в состоянии ненасыщенном (c_3), насыщенном (c_2) и при показателе адиабаты, равном 1 (c_1)

На рисунке 6.14 представлены значения скорости звука, соответствующие различным состояниям идеального одноатомного квантового газа H водорода по Эйнштейну (c_1 , c_2 , c_3) и две изотермы зависимости скорости звука от давления в обычной воде при 230 и 140 K . Изотерма 230 K представлена дважды. Сплошной линией обозначены результаты экстраполяции высокотемпературных данных [214]. В случае пунктирной кривой при давлениях 200-300 MPa имеется участок низких значений скорости звука, полученных расчетами по данным [455]. Рассматриваемый участок обладает одной особенностью: значения

скорости звука c_1 атомов водорода располагаются по обе стороны давления, соответствующего минимуму скорости звука при 230 К. При понижении температуры по обе стороны давления, соответствующего минимуму скорости звука, оказываются все три значения скорости звука (c_1 , c_2 , c_3), соответствующие условиям идеального одноатомного квантового газа Н водорода по Эйнштейну. Низкие значения скорости звука соответствуют высоким значениям сжимаемости жидкости. В жидкости по мере повышения давления значения сжимаемости уменьшаются, поэтому отклонения от этого закона могут быть связаны с самопроизвольным сжатием жидкости и скачкообразным переходом из состояния низкой плотности в более плотное состояние. Из анализа рисунка 6.14 следует, что в случае обычной воды подобный скачкообразный переход осуществляется в условиях идеального одноатомного квантового газа водорода по Эйнштейну.

Таким образом, в главе 6 конфигурационная теплоемкость протиевой и тяжелой воды дифференцирована на составляющие различных и тождественных частиц. Первая – одинакова у H_2O и D_2O . Вторая – в области температур *переохлажденного состояния* жидкости и *гомеостаза* зависит от содержания бозонов и фермионов, образует два бозонных пика, которые обусловлены участием катионов D^+ и протонных пар в обратимых переходах «квантовый газ – квантовый конденсат» по Эйнштейну. При повышении температуры до 350 К из-за распада протонных пар конфигурационная теплоемкость тождественных частиц протиевой воды уменьшается до отрицательных значений. При температуре гомеостаза конфигурационные колебания протонов лежат в области трансляционных частот, а катионов D^+ и протонных пар – в области нижней границы частот либрационных колебаний воды.

При *околокритических* температурах воды, аммиака (и некоторых других жидкостей) обнаружено проявление *надмолекулярных соединений* в обратимых переходах «квантовый газ – квантовый конденсат» по Эйнштейну и конфигурационных колебаниях тождественных частиц. Подъем конфигурационной теплоемкости тождественных частиц (*бозонный пик*, C_{c3}), связанный с такими частицами, вносит основной вклад в конфигурационную теплоемкость и температурную зависимость изохорной теплоемкости воды. *Различие C_{c3} D_2O и H_2O связано с влиянием фермионов*, которое преобладает в H_2O жидкости.

Обнаружена связь резкого повышения изохорной теплоёмкости и чисел молекул в структурных единицах жидкости (g) в области околокритических температур с квантовым состоянием частиц воды, которое характеризуется как идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну. В окрестностях критической температуры в обратимом переходе «квантовый газ – конденсат» участвуют тяжелые частицы (атомы кислорода и надмолекулярные соединения воды), а в переохлажденной жидкости – легкие (водород). В рамках формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции получены соотношения, учитывающие обнаруженные явления и позволяющие с высокой точностью оценить составляющие изохорной и изобарной теплоёмкости и другие термодинамические свойства жидкого состояния воды в интервале от 0 К до критической температуры. Обнаруженные явления могут быть использованы при решении ряда научных проблем, а также в учебном процессе.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ. ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ И СТРУКТУРА ВОДЫ

7.1. МАСС-СПЕКТРЫ И СТРУКТУРА ВОДЫ

7.1.1. ФОРМАЛИЗМ МЕТОДИКИ

Особенности свойств масс-спектров $m_{211}(T)$ и $m_{411}(T)$ (формулы (6.1) – (6.4)) используем для количественных оценок структуры на линии насыщения H_2O жидкости. Масс-спектры содержат резонансы, которые образуются за счёт когерентного движения тождественных частиц жидкости. Связанные с взаимодействием масс-спектров бозе-эйнштейновский конденсат – квантовый газ волны де Бройля распространяются со скоростью звука (C_s). Длины этих волн λ сопоставимы с межмолекулярными и межатомными расстояниями (d) жидкости. Можно использовать дифракцию и интерференцию волн для исследования структуры жидкости. Для реализации такой возможности массу частиц (m_r) источников и приёмников волн де Бройля в первом приближении будем сравнивать с массами m_{211} и m_{411} .

Для определения массы частиц (m_r) используем длину волны де Бройля $\lambda = h / (m_r \cdot C_s)$ в уравнении закона Брэгга $2 \cdot d \cdot \sin(\alpha) = n \cdot \lambda$, где α – угол скольжения; n – порядок дифракции. В таком случае значение массы:

$$m_r = n \cdot h / (2 \cdot d \cdot C_s \cdot \sin(\alpha)) \quad (7.1)$$

зависит от угла α . Волны, участвующие в явлении дифракции, интерферируют. При расчётах интенсивностей колебаний (J , J_1 , J_2) по формуле интерференции: $J = J_1 + J_2 + 2 \cdot (J_1 \cdot J_2)^{1/2} \cdot \cos(\Phi)$, где Φ – разность фаз колебаний, фактически приходится учитывать ещё один угол (Φ). Для учёта возможных вариаций углов (α и Φ) будем учитывать особенности строения жидкостей, в которых, в отличие от твёрдых тел,

реализуется ближний порядок, претерпевающий температурные изменения. В связи с этим преимущественно будем учитывать «состав» и структуру первой координационной сферы молекул.

Молекулы первой координационной сферы H_2O воды подразделяют [25; 394] на фракции (доли): f_1 и f_2 – для межмолекулярных расстояний 0.28 и 0.33 нм. Умножение фракций f_1 и f_2 на координационное число z дает число молекул первого (n_1) и второго (n_2) типа в первой координационной сфере воды $z = n_1 + n_2$. Нами обнаружено [31], что в широком интервале температур n_1 остается постоянным (см. рис. 7.4) и равным значению (2.36), обратная величина которого равна порогу перколяции по узлам тетраэдрической решетки (0.43 [84, с. 436]). Поскольку по определению порога перколяции $n_1 = z_1 - 1$, где z_1 – координационное число молекул в узлах решетки, то $z_1 = n_1 + 1$. По аналогии $z_2 = n_2 + 1$ является координационным числом молекул в положении 2 (в «междуузлиях»). Число z равно векторной сумме z_1 и z_2 [31], в отличие от алгебраической суммы $z = n_1 + n_2$. Таким образом, величины z , z_1 и z_2 образуют векторный треугольник. Параметры треугольника связаны с «составом» и структурой первой координационной сферы.

Воспользуемся параметрами векторного треугольника при описании явлений дифракции и интерференции волн де Бройля. Отрезок прямой, совпадающий с межатомным или межмолекулярным расстоянием d , расположим перпендикулярно одной из сторон треугольника. Интенсивность представим в единицах массы в виде произведения значений массы m_r по (7.1) и фракций. Используем индексы (0; 1; 2) для обозначения фракций ($f_0 = f_1 + f_2$; f_1 ; f_2) и углов (F_0 ; F_1 ; F_2), противоположащих сторонам z , z_1 и z_2 . Индексам присвоим буквенные обозначения ($i = 0$; $j = 1$, $k = 2$). Значения углов (α и Φ) будем приравнивать углам векторного треугольника, выбирая последовательность, позволяющую учитывать все углы векторного треугольника в каждом случае расчёта массы частиц, участвующих в явлениях дифракции и интерференции волн де Бройля.

При учёте суммирования значений массы (m_r) по (7.1) и их обратных величин (m_r)⁻¹ результаты интерференции описываются уравнением

$$m_{ijk} = ((m_i)^b f_i + (m_j)^b f_j + (-1)^c \cdot 2 \cdot ((m_i)^b f_i \cdot (m_j)^b f_j)^{1/2} \cdot \cos(F_k))^b, \quad (7.2)$$

где b может принимать значение $+1$ и -1 ; c – может быть 1 и 2 ; индексы (m_{ijk}) – характеризуют угол скольжения и фракцию (долю молекул, f) в первом и втором слагаемом, а также фазу (F , в третьем слагаемом) правой части уравнения (7.2). При перестановках индексов первый из них переходит на место третьего. В итоге уравнение (7.2) даёт 12 значений массы частиц, с которыми связаны волны де Бройля, участвующие в явлениях дифракции и интерференции.

Сравнивая результаты расчётов по уравнению (7.2) со значениями массы частиц по формулам (6.1) – (6.4), можно оценить расстояние d .

7.1.2.

МАСС-СПЕКТРЫ m_{211} И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РАССТОЯНИЯ H_2O ВОДЫ

В пионерской работе [35] для определения расстояний d по формулам (7.1) – (7.2) при каждой температуре значение массы (m_r) частиц, участвующих в дифракции и интерференции, приравнивали значению массы частиц масс-спектра m_{211} , которое находили по формулам (6.1) – (6.3).

На основании результатов расчётов по (7.2) находили значения геометрических средних ($m_{g,m}$) масс (m_{ijk}) при $b = +1$, $b = -1$, $b = (+1$ и $-1)$, $c = 1$, $c = 2$, $c = (1$ и $2)$. Усреднение даёт 15 значений «приведённой» массы ($m_{g,m}$) частиц и соответственно 15 расстояний d [35].

В случае H_2O воды при температурах 300-330 К фракции f_1 и f_2 близки к значению 0,5 [27; 28]. Наиболее востребованной в биологии, например, является область температур гомеостаза, в которой равенство $f_1 = f_2 = 0.5$ применимо, поэтому в работе [35] в качестве первого приближения все расчёты представлены при условии $f_1 = f_2 = 0,5$.

Необходимые для расчётов значения функциональности (координатные числа, z) рассчитывали по формуле (4.26) для условий линии насыщения жидкости.

Найденные по такой методике расстояния d для H_2O на линии насыщения жидкости представлены на рисунке 7.1 в виде температурных функций $d(T)$ (линии 1-15) вместе со значениями эффективного радиуса молекул (r) и различными литературными данными [25; 29; 30; 32; 394].

Из анализа рисунка 7.1 следует, что большинство из функций $d(T)$ имеет вид, выпуклый к оси температур (T , К). Наименьшие расстояния $d(T)$ (линии 14-15) находятся в области межатомных расстояний жидкости (r_{OH}) и газа (r_{OH_g}).

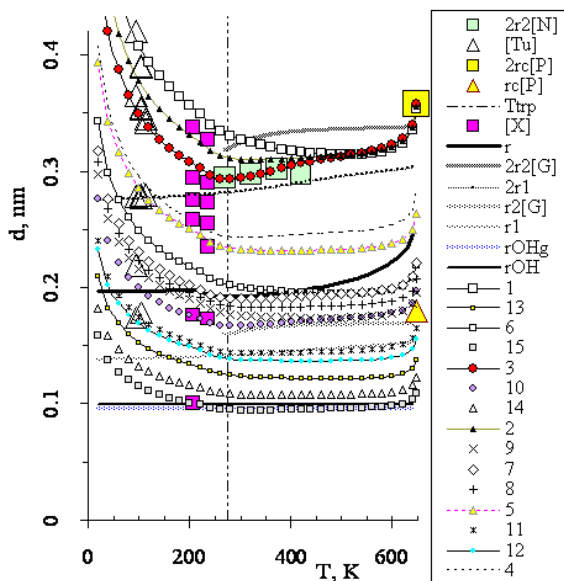


Рис. 7.1. Межмолекулярные расстояния (d , nm) H_2O на линии насыщения жидкости при температурах (T , K) по данным нашей работы [35] (линии 1-15) в сравнении с литературными данными (G [394], N [25], P [29], Tu [30], X [32]): T_{trp} – температура тройной точки; rOH , rOH_g – межатомные расстояния жидкости и газа; $2r_1$, $2r_2$, $2r_c$ – межмолекулярные расстояния первого, второго типов молекул и критической жидкости; r , r_1 , r_2 , r_c – радиусы молекул эффективный, первого, второго типов и критической жидкости.

Наибольшие значения $d(T)$ (линии 1-3) располагаются в области межмолекулярных расстояний первого ($2r_1$) и второго ($2r_2$) типов молекул. Линии 10-11 практически повторяют особенности кривых температурной зависимости радиусов молекул (r_1) и (r_2). Совпадение значений $d(T)$ с литературными данными наблюдается для стабильной, переохлаждённой и критической жидкости.

По отношениям значений d , например, соседних линий удаётся оценить угловые характеристики ($F(T)$) молекул и их относительного расположения в жидкости.

Из подобного расчёта следует, что значение угла Н-О-Н газообразных молекул (104.52°) является пределом функций $F(T)$ в области критической температуры. В то время как характерные углы тетраэдрической (109.47°), гексагональной (120°) и смежный угол пентагональной (108°) координации в чистом виде проявляются в качестве пределов функций $F(T)$ только в области низких температур.

7.2.

ИЗОТОПНАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Использованное в работе [35] условие равенства значений фракций $f_1 = f_2 = 0,5$ ограничено узким температурным интервалом [27; 28], а функциональность z зависит от давления, поэтому для того, чтобы получить новые сведения по структуре воды в рамках концепции взаимодействия масс-спектров «БЭК – квантовый газ», необходимо учитывать эти зависимости. В связи с этим остановимся на некоторых теоретических и эмпирических зависимостях, характеризующих структуру воды.

7.2.1.

ФУНКЦИОНАЛЬНОСТЬ КАК ХАРАКТЕРИСТИКА СТРУКТУРЫ

Результаты наших расчетов (z) по формуле (4.26), полученной теоретически в нашей работе [194], приведены (на рисунке 7.2) совместно с данными других работ по координационным числам и колебательной составляющей теплоемкости ($i = C_{vib}/R$) для твёрдого, жидкого и аморфного состояния воды.

Из рисунка 7.2 следует, что функциональность существенно зависит от температуры и давления. По мере повышения температуры функция $z(T)$ проходит через максимум, который смещается в низкотемпературную область при повышении давления изобары. Влияние давления на рисунке 7.2 демонстрируется различием кривых z , z_6 (для H_2O) и z_{15} (для D_2O), которые относятся к равновесному давлению (меньше 0.25 кбар) и давлениям 6 и 15 кбар. Отметим, что путем разложения в ряд выражения $1/(1+s)$ и использования первых двух членов ряда $1/(1+s) \cong 1-s = G$ уравнение (4.26) может быть представлено в зависимости от «гель-фракции» (G) в более компактном виде: $z \cong 4 \cdot (1+G) \cdot \ln(1+x/G)$. Рассчитанные по приближённой форме уравнения

(4.26) значения (z_{61} на рисунке 7.2) существенно понижены в области высокотемпературного крыла максимума функциональности относительно рассчитанных по (4.26) значений (z_6).

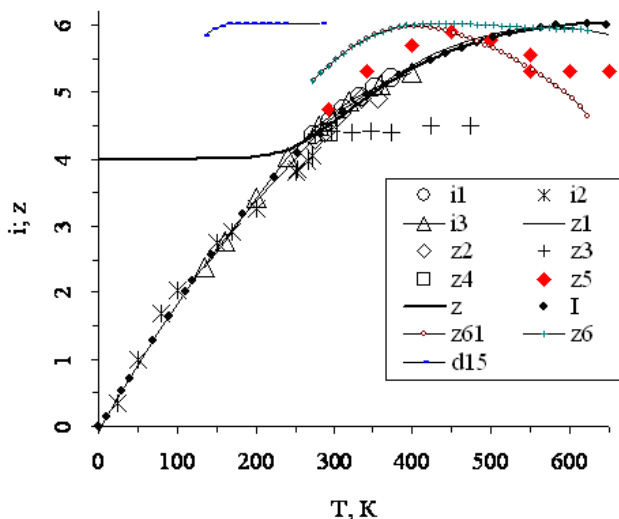


Рис. 7.2. Функциональность (z) и колебательная теплоемкость (i , C_{vib}/R) при температурах (T , K) в различных состояниях воды по нашим (H_2O : z , I , z_6 , z_{61}), (D_2O : z_{d15}) и литературным (i_1 - i_3 , z_1 - z_5) данным (i_1 , z_1 , i_2 [29; 360], i_3 [156; 270], z_2 [361], z_3 [25], z_4 , z_5 [27; 28]). Состояния: на линии насыщения и метастабильное жидкости (z , I), твердое (i_2), аморфное и жидкое (i_1 , z_1 - z_5) под давлением (кбар) 1 (z_5), 6 (z_6 , z_{61}) и 15 (z_{d15} , совпадает с $z = 5.8 \pm 0.2$ [404]).

Из рисунка 7.2 следует, что объединение функций $z(T)$ и $i(T)$ в общую температурную зависимость не лишено основания: при температурах выше тройной точки воды значения (z) и (z_1), найденные по уравнениям (4.26) [194] и (4.22) [29], совпадают с данными [29; 360] и [156; 270] для колебательной теплоемкости (i_1 , i_3). Область температур метастабильного состояния воды характеризуется совпадением значений

(z_1) с данными для колебательной составляющей теплоемкости твердой и аморфной воды (i_2 , i_3).

По мере понижения температуры колебательная составляющая теплоемкости (i_2 , i_3) и (z_1) уменьшаются до нуля, тогда как функциональность (z) молекул воды остается на уровне числа активных центров молекул. Различия значений (z) и (z_1) связаны с особенностью температурной зависимости значений (z_1): уравнение (4.22), по которому они рассчитываются, базируется на данных, взятых из области совпадения значений функциональности и колебательной теплоемкости. Из анализа рисунка 7.2 следует, что значения (z_1) совместно с данными для аморфной и твердой воды могут быть использованы для приближённой оценки колебательной составляющей теплоемкости воды в метастабильном (перехождённом) состоянии, а значения (z) и (z_1) – для стабильной воды. Значения (I) на рисунке 7.2 являются результатом такого анализа значений (z) и других, имеющихся данных.

7.2.2.

ВЕКТОРНОЕ ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Молекулы первой координационной сферы воды подразделяют [25; 27] на фракции (доли): f_1 и f_2 – для межмолекулярных расстояний 0,28 и 0,33 нм. Рентгенодифракционным данным [25; 27] соответствует полученное в наших работах [31; 345; 347] эмпирическое уравнение:

$$f_2 = ((a_1 \cdot i + a_2 \cdot j)/(i + j))^{(1+s)}; \quad f_1 = 1 - f_2, \quad (7.3)$$

где $i = C_{vib}/R$, $j = C_c/R$ – безразмерное представление колебательной и конфигурационной теплоемкости; R – газовая постоянная; s – доля «дырок»; $a_1 = 1 - 1/(i - 1)$ и $a_2 = 1/i$ – коэффициенты.

При температурах стабильного состояния воды значения координационных чисел z и величины $i = C_{vib}/R$ практически совпадают, поэтому слагаемое $1/(i - 1)$ в коэффициенте a_1 имеет смысл порога перколяции. Кроме того, значения конфигурационной теплоёмкости ($j = C_c/R$) могут быть рассчитаны в рамках модели структурных единиц жидкости. Следовательно, формула (7.3) фактически получена при совместном использовании формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции. В частном случае, когда порог перколяции имеет постоянное значение 0.288 ($i = 4.47$), результаты расчетов

по (7.1) совпадают в широком интервале температур с линейной аппроксимацией литературных данных $f_2 = 0.261 + 0.000727 \cdot T$, где T – температура в (К).

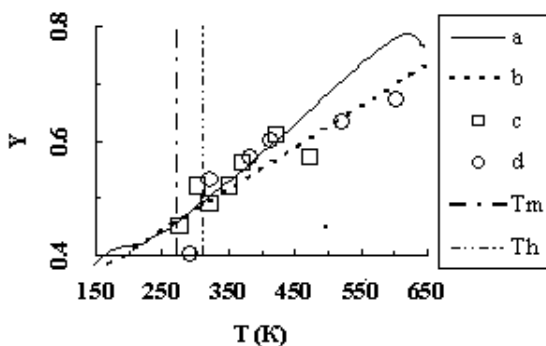


Рис. 7.3. Фракция молекул второго типа (Y) в первой координационной сфере воды при температурах T (К), плавления (T_m) и гомеостаза (T_h): a , b – результаты расчётов по формуле (7.3) и линейной аппроксимации данных по Нартену [25] (c) и Горбатову [27] (d) с соавторами.

Однако при температурах вплоть до 450 К в такой операции нет необходимости (см. рис. 7.3), поскольку в области температур гомеостаза значения f_2 по уравнению (7.3) лучше согласуются с литературными данными, нежели результаты расчетов по линейной аппроксимации.

Формула (7.3) связывает фракции (f_1 , f_2), характеризующие структуру, с особенностями движения частиц жидкости, поскольку величины (i , j) связаны с колебательными движениями частиц воды.

Значения чисел молекул первого (n_1) и второго (n_2) типа первой координационной сферы воды могут быть получены умножением значений z на f_1 и f_2 . Найденные значения (n_1) в широком интервале температур имеют постоянное значение $n_1 = 2.36$ (см. рис. 7.4) [31; 347].

В работе [31] нами обнаружено, что обратная величина значения $n_1 = 2.36$ соответствует порогу перколяции по узлам тетраэдрической

решетки $1/n_1 = 1 / (2.36) \cong 0.43$ [84]. По определению порога перколяции $n_1 = z_1 - 1$. Откуда $z_1 = n_1 + 1$ и, по аналогии, $z_2 = n_2 + 1$, где z_1 и z_2 – координационное число молекул воды в решетке (положение 1) и в положении 2 (в «междоузлиях», вне решетки).

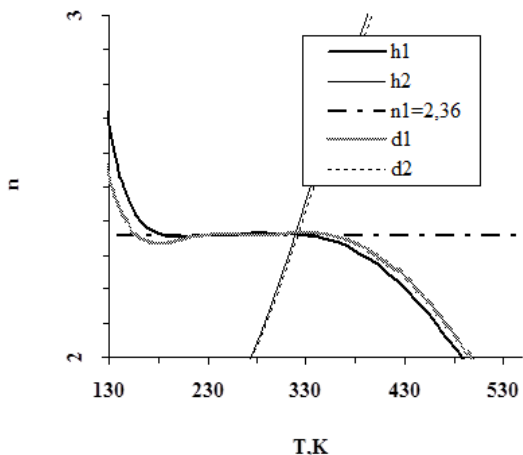


Рис. 7.4. Распределение молекул (n) первой координационной сферы по фракциям первого (h_1 , d_1) и второго (h_2 , d_2) типа H_2O (h) и D_2O (d) воды при температурах T (K) по [31; 347]

Поскольку число z равно алгебраической сумме n_1 и n_2 , то в случае координационных чисел z_1 и z_2 величина z оказывается равной векторной сумме z_1 и z_2 . Таким образом, в рамках теории перколяции обнаруживаются векторные свойства молекул первой координационной сферы воды. Открывается возможность количественной оценки структуры на основании углового распределения молекул первой координационной сферы и сравнения структур жидкостей на этом основании [195]. Такое сравнение представлено на рисунке 7.5 в виде интегральной функции (в градусах ($^\circ$), F для D_2O и F_h для H_2O), соответствующей сумме углов, противолежащих сторонам z_1 и z_2 в образованном векторами \mathbf{z} , \mathbf{z}_1 и \mathbf{z}_2 треугольнике, и дифференциальных ($\Delta F/\Delta T$) функций линейных участков (F_1 , F_2 , F_3) – в таблице 7.1.

В случае тяжёлой и обычной воды интегральные значения F и F_h ($^\circ$) сложным образом и совершенно синхронно зависят от температуры

(рис. 7.5). Имеются три участка линейной зависимости $F(T)$ с высокими коэффициентами корреляции (см. табл. 7.1): первый участок (F_1) и второй (F_2) характеризуют переохлажденную жидкость, второй (F_2) и третий (F_3) – стабильное состояние последней.

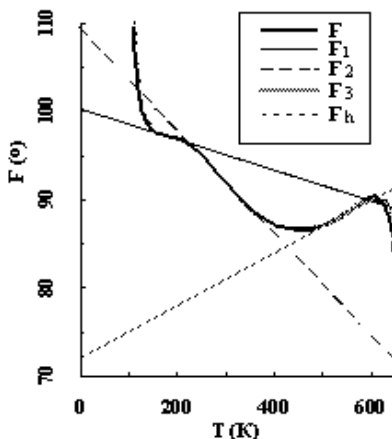


Рис. 7.5. Угловое распределение молекул D_2O и H_2O жидкости ($F = F(T)$ – угловая характеристика (в градусах, °) векторов z, z_1, z_2 D_2O ; $F_h = F_h(T)$ – соответствует H_2O ; F_1, F_2, F_3 – линии трендов линейных участков $F(T)$ и $F_h(T)$; T – температура (K)) по данным наших работ [31; 195]

7.2.3.

ИЗОТОПНАЯ ИНВАРИАНТНОСТЬ УГЛОВОГО ПАРАМЕТРА СТРУКТУРЫ ВОДЫ

Из сравнения углового распределения молекул первой координационной сферы тяжёлой и обычной воды, представленного на рисунке 7.5 и в таблице 7.1, следует **изотопная инвариантность** углового параметра структуры воды: интегральные кривые F и F_h , соответствующие D_2O и H_2O , во всем диапазоне температур практически сливаются. Совпадают также характеристики линейных участков (F_1, F_2 и F_3) сравниваемых величин, причем предельные значения (при температурах 0 K и критической) во всех случаях имеют четкий физический

смысл: значениям F_2 соответствуют характеристики тетраэдрической (109.5°) и пентагональной (72°) координации; F_3 – характеристика пентагональной (72°) координации и комбинация углов (109.5°) и (72°) с коэффициентом упаковки простой кубической решетки ($0.52 \cdot 109.47 + (1 - 0.52) \cdot 72 = 91.5$); функции F_1 – комбинация с коэффициентом плотной упаковки ($109.5 \cdot 0.74048 + 72 \cdot (1 - 0.74048) = 99.75$) и среднее геометрическое значение ($109.5^{0.5} \cdot 72^{0.5} = 88.78^\circ$) углов (109.5°) и (72°).

Таблица 7.1

Угловые характеристики структуры D_2O и H_2O жидкости [195]

Среда, функция (см. рис. 7.4)	Интервал температур линейного участка, T (K)	Коэффициент корреляции	Значение угла F ($^\circ$), при $T = 0$ K	Значение угла F ($^\circ$), при критической температуре	Производная $\Delta F/\Delta T$ ($^\circ/K$)
H_2O , F_1	163-213 K	0.9947	100.4	89.1	-0.0175
D_2O , F_1	149-213	0.9954	100.0	88.7	-0.0175
D_2O , F_1	153-213	0.9948	99.7	88.5	-0.0174
H_2O , F_2	223-373	0.997	109.6	71.7	-0.0585
D_2O , F_2	245-363	0.9986	109.5	72.0	-0.0582
H_2O , F_3	493-603	0.995	72.3	91.4	0.0295
D_2O , F_3	500-573	0.9929	72.1	91.2	0.0296
D_2O , F_3	483-613	0.9903	71.1	91.5	0.0316

Обнаруженная в работе [195] изотопная инвариантность углового распределения молекул воды обусловлена проявлением атомов кислорода как в процессах формирования структуры D_2O и H_2O жидкостей, так и в рентгенодифракционных данных. Это, в свою очередь, подтверждает связь отличительных особенностей теплоемкости D_2O и H_2O с различием свойств тяжелого и легкого изотопов водорода, поскольку D^+ – бозон, H^+ – фермион. При температурах выше тройной точки частицы с массой H^+ и D^+ с некоторой вероятностью, отличающейся от нуля, претерпевают конденсацию по Бозе – Эйнштейну и участвуют во взаимодействии «БЭК – квантовый газ». Однако в случае частиц с мас-

сой D^+ в D_2O равновесие «БЭК – квантовый газ» (вследствие возможности оккупации пространства в области междоузлий, например) сдвинуто в сторону состояния квантового газа по Эйнштейну и более эффективно стимулирует конфигурационные движения (колебания) неоднородных с позиций теории перколяции молекул жидкости.

7.3.

КОНТРАСТЫ СВОЙСТВ ВОДЫ В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

При исследовании структуры на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля в рамках развиваемой концепции проявления бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) обнаруживаются новые свойства воды.

В работе [35] в качестве нулевого приближения принималось постоянное значение фракций $f_1 = f_2 = 0,5$. В случае воды адекватность такого приближения ограничена областью температур, прилегающих к температуре тройной точки. При дальнейшем повышении температуры и приближении её к критической и сверхкритической температуре доля молекул типа 2 (фракция f_2) существенно возрастает [27]. В случае изобары 100 МПа координационные числа (z), фракции (f_1, f_2) и межмолекулярные расстояния ($2r_1, 2r_2$) известны до 773 К [27]. Однако при других давлениях и более высоких температурах в случае воды такие сведения отсутствуют.

В работе [443] для расчёта фракций использовали формулу (3), а для расчётов z , как и в случае [35], – формулу (4.26):

$$z = C_0 \cdot (1 + (1/(1+s)) \cdot \ln(1 + (1+s) \cdot x)),$$

где s – золь-фракция (доля «дырок»); x, C_0 – доля незанятых (свободных) и число активных центров молекулы. В области сверхкритических температур объём системы (V) существенно (в 27 раз) превышает объём жидкости (V_0) при температуре тройной точки воды и существенно зависит от давления изобары. В связи с этим полагали, что в формуле (4.26) параметр C_0 в сверхкритической области температур зависит от вариаций объёма системы. Использовали формулу $C_0 = 4 \cdot (V_0 / V)^{(1/z_{00})}$, где величину (z_{00}) варьировали в зависимости от давления в пределах 4 – 12, сохраняя значение $z = 4$ при температуре 1275-1280 К в случае всех изобар. Отметим, что такая методика не снижает актуальность за-

дачи определения координационных чисел в условиях сверхкритических температур, поскольку они требуются при расчётах различных величин. Значения z необходимы, например, для оценки энергии водородной связи по Путинцеву [29, с. 69]. В работе [443] использовали методику [35] для оценки массы частиц (m_r), в которой значения массы частиц, участвующих в дифракции и интерференции, оцениваются теоретически по формулам (6.1) – (6.3) как геометрическое среднее (m_{g11}) на основании концепции взаимодействия масс-спектров БЭК (m_{11}) и идеального квантового газа (m_g).

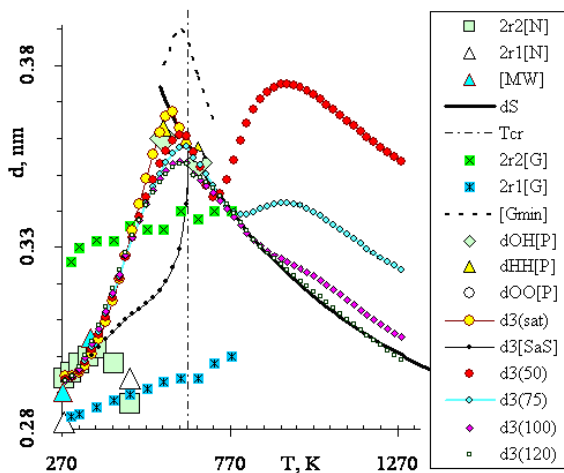


Рис. 7.6. Межмолекулярные расстояния (d , nm) H_2O жидкости в зависимости от температуры (T , K) по нашим, рассчитанным по формуле (2) с использованием данных [214], при переменных фракциях (f_1, f_2) и равенстве $m_r = m_{211}$ на линии насыщения ($_{sat}$) и давлениях (MPa) 50, 75, 100 и 120, (d_3) и литературным данным G – по [27]; MW – по [361]; N – [25]; P – [445]; SaS – [35]; $2r_1, 2r_2$ – межмолекулярные расстояния первого (1) и второго (2) типов молекул жидкости; d_{HH}, d_{OH} и d_{OO} – межатомные расстояния $H---H$, $H---O$ и $O---O$ при плотности воды 720 kg/m^3 (95 бар, 573 К) и 660 kg/m^3 (800 бар, 673 К); d_3 – линия 3 по классификации [35]; d_S – кинетический диаметр молекул; G_{min} – минимум функции $D(r)$ (по [27]); T_{cr} – критическая температура

Во всех расчётах использовали данные по [214]. Найденные по такой методике межмолекулярные расстояния d_3 (nm) приведены на рисунке 7.6 для H_2O линии насыщения жидкости ($_{sat}$) и давлений 50, 75, 100 и 120 MPa как $d_3(T)$ функции. Межмолекулярные расстояния первого ($2r_1$) и второго ($2r_2$) типов молекул [25; 27; 361], межатомные расстояния (d_{HH} , d_{OH} и d_{OO} , [445]) и кинетические диаметры молекул (d_s) также представлены. На этом же рисунке представлены расстояния $d_3[SaS]$ по данным работы [35] для линии 3, которые соответствуют линии насыщения H_2O жидкости и приближению равенства фракций ($f_1 = f_2 = 0.5$). Все d_3 данные (рис. 7.6) получены при условии равенства $m_{g11} = m_{211}$.

Координационные числа (z) и f_2 фракции приведены на рисунке 7.7 для линии насыщения жидкости и трёх изобар 50, 75 и 100 MPa в сравнении с данными [27; 448].

Массы m_{211} , рассчитанные по уравнению (6.3), представлены на рисунке 6.3 (по [438]), на котором они приведены при температурах (T , K) и давлениях от 22 до 1000 MPa в жидкости и сверхкритическом состоянии H_2O воды в сравнении с массой протона ($1m_p$) и протонной пары ($2m_p$).

Из рисунка 7.6 следует, что результаты оценок ($2r_2$) в работах [27 и 25] не совпадают. Совпадение d_3 и ($2r_2$) по данным [25] наблюдается в области температур (277-373 K), при которых последние возрастают с температурой. По мере дальнейшего повышения температуры расстояния d_3 продолжают возрастать, при 480-490 K пересекают линию 0.33 nm, в области 600 K и околокритических температур проходят через максимум и достигают кинетического диаметра молекул d_s . Найденные в работе [443] $d_{3(sat)}$ и данные работы [35] для линии 3 ($d_3[SaS]$) получены при разных фракциях (f_2). Из рисунка 7.7 следует, что использованные в работе [443] фракции (f_2) близки к значению 0.5 лишь в области температур, прилегающих к температуре тройной точки воды. Именно в этой области температур $d_{3(sat)}$ и d_3 [35] имеют близкие значения. По мере дальнейшего повышения температуры наблюдается заметное расхождение сравниваемых величин. Из рисунка 7.6 следует, что «нулевое приближение» ($f_1 = f_2 = 0.5$) при оценке расстояний d_3 в случае H_2O воды практически справедливо в области

температур 273-373 К. При дальнейшем повышении температуры вплоть до окологкритических температур фракции f_1 и f_2 существенно различаются.

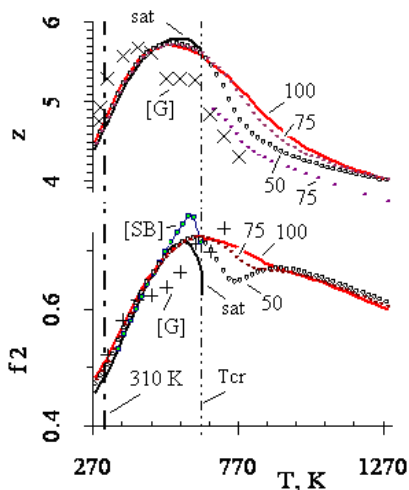


Рис. 7.7. Зависимость от температуры (T , К) значений координационных чисел (z) и фракции (f_2) H_2O воды по нашим данным, которые получены с использованием соотношений по [35] и данных [214], для линии насыщения жидкости ($_{sat}$), давлений 50, 75, 100 МПа (50, 75 и 100) и литературным данным G – по [27]; SB – по [448] для давления 1000 бар (G [27]) и линии насыщения D_2O (SB [448]); T_{cr} – критическая температура

Температурные функции фракций f_1 и f_2 проявляются в различных свойствах воды. В качестве примера на рисунке 7.8 приведено сравнение результатов оценок суммы $m+n$ уравнения Ми при равенстве и различии f_1 и f_2 для D_2O (и H_2O) воды.

Из рисунка 7.8 следует, что расчёты значений $m+n$, основанные на формулах (5.1) и (5.2), соответствующих разным методикам, совпадают в том случае, когда константа равновесия $K_f = f_2/f_1$ по данным наших работ [409; 448] изменяется по мере повышения температуры.

Температурное понижение межмолекулярного расстояния d_3 изо-бары 100 МПа (см. рис. 7.6) начинается в области температуры 623 К. В области этой температуры имеется максимум межмолекулярных расстояний ($2r_2$) и ($2r_1$) [27]. При внимательном рассмотрении функций радиального распределения ($D(r)$) [27, рис. 1] можно обнаружить, что температурный ход минимума функции $D(r)$ ($[G_{min}]$, рис. 7.6) практически повторяет форму $d_3(T)$ линий.

Найденные нами расстояния d_3 не совпадают с расстояниями между молекулами типа 1. Из работы [35] следует, что в области температур гомеостаза с расстояниями между молекулами типа 1 не совпадают и значения d_1 (см. рис. 7.1). Расстояния d_1 [35] совпадают с таковыми $2r_2$ по классификации [27]. Расстояния d_3 , в свою очередь (см. рис. 7.6), совпадают с таковыми $2r_2$ по классификации [25].

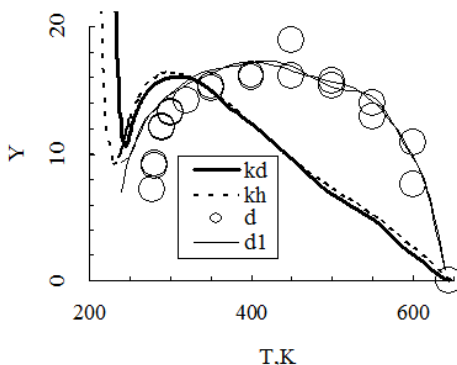


Рис. 7.8. Зависимость от температуры (T , К) значений $m+n$ (Y) для D_2O (k_d , d_1 , d) и H_2O (k_h) на линии насыщения жидкости по данным наших работ [409; 448]: d_1 – по (5.1) при $k_{l.p.} = 1$; k_d , k_h – при $k_{l.p.} = 1$ и $K_f = 1$; d – по (5.2); объем – [214]

Поскольку линии $d_1(T)$ и $d_3(T)$ характеризуют расстояния между молекулами второго типа, которые располагаются в междоузлиях, то следует признать, что при одной и той же температуре имеются два значения одной и той же величины. Одно из них (d_1) в области температур ниже 360 К уменьшается по мере повышения температуры. Другое расстояние (d_3) возрастает с температурой (см. рис. 7.1). Такое объяснение противоречит общеизвестной модели Самойлова, но оно

строго соответствует модели структурных единиц жидкости [194]. Согласно [194], молекулы, которые находятся на поверхностях структурных единиц, попадают в междоузлия соседних надмолекулярных частиц. Такие молекулы образуют d_1 расстояния с молекулами соседних структурных единиц и d_3 расстояния с молекулами собственной надмолекулярной частицы. Температурные вариации d_1 и d_3 связаны с характеристиками структурных единиц и объёмом жидкости. С характеристиками структурных единиц также связаны представленные на рисунке 7.7 координационные числа (z) и фракции (f_2), которые получены на основании соотношений [35; 194], и фракции $f_2[SB]$ по [409; 448] (для D₂O на линии насыщения жидкости).

Напомним, что для расчётов межмолекулярных расстояний d_3 , представленных на рисунке 7.6, использовали m_{211} , найденные по формуле (6.3), которые соответствуют равновесным переходам и взаимодействию масс-спектров «БЭК – равновесный насыщенный идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну». В сверхкритической области температур, соответствующих левому (низкотемпературному) крылу максимума $m_{211}(T)$ (рис. 6.3), применение m_{211} для расчётов межмолекулярных расстояний имеет обоснование, так как функции $d_3(T)$ и $d_5(T)$ совпадают. В области температур, соответствующих правому (высокотемпературному) крылу максимума $m_{211}(T)$ (рис. 6.3), значения m_{211} непригодны для расчётов межмолекулярных расстояний, поскольку в этом случае $d_3(T)$ и $d_5(T)$ не совпадают. Область максимумов функций $m_{211}(T)$ соответствует Widom line и разделяет флюидное и газообразное состояния H₂O системы при сверхкритических температурах [438]. Значения функций $d_3(T)$ и $d_5(T)$ не совпадают в области газообразного состояния. Для достижения совпадения функций $d_3(T)$ и $d_5(T)$ требуются значения приведённой массы m_r , превышающие значения m_{211} . Такие массы соответствуют равновесным переходам и взаимодействиям масс-спектров «БЭК – равновесный ненасыщенный идеальный одноатомный квантовый газ по Эйнштейну и «БЭК – квантовый газ» с тепловой длиной волны частиц. Полученный результат соответствует общеизвестному тезису Эйнштейна о недостижимости насыщенного состояния идеального одноатомного квантового газа в случае реальных газов.

7.4.

ВОЛНЫ ДЕ БРОЙЛЯ И СВОЙСТВА ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ ВОДЫ

Формулы (7.1) – (7.2) могут быть использованы вне зависимости от соотношений (6.1) – (6.4), предназначенных для оценок параметров масс-спектров $m_{211}(7.T)$ и $m_{411}(7.T)$. Областью применения формул (7.1) – (7.2) может быть не только равновесное состояние жидкости, а целью – как определение расстояний, так и других величин, характеризующих исследуемую систему. В работе [473], например, нами определены условия проявления угловых характеристик молекул H_2O . В серии наших работ [390; 436; 440; 475- 477] соотношения (7.1) – (7.2) по дифракции и интерференции волн де Бройля используются в том числе для исследования энергетических характеристик H_2O и D_2O воды.

Важно то, что эти результаты достигаются без использования сложной экспериментальной техники и внешних источников волн, поскольку используемые в соотношениях (7.1) – (7.2) волны де Бройля возникают и распространяются со скоростью звука в исследуемой среде. Это особенно ценно при исследовании живых организмов. Волны де Бройля, связанные с конфигурационными колебаниями частиц вещества, относятся к терагерцевому диапазону частот ($1\text{ТГц} = 1 \cdot 10^{12}$ Гц) упругих волн. Ультразвук находит широкое применение в ветеринарной практике [478], например. Внутренняя среда организма характеризуется переменностью состава. Чтобы воспользоваться собственными волнами при исследовании структуры в таких условиях, требуются методики выделения необходимого диапазона частот и проверки адекватности полученных результатов.

7.4.1.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССЫ ЧАСТИЦ, УЧАСТВУЮЩИХ В ДИФРАКЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

Как отмечалось, чтобы оценить расстояния (d) по (7.1) – (7.2), необходимо найти независимым способом массу (m_r). Это можно сделать, например, теоретически из равновесия «БЭК – идеальный газ» [35]. В работе [440], используя данные [214], более подробно проанализировали особенности значений (d_1 , d_2 , d_3) по (7.1) – (7.2) при давлении 100 МПа, при котором имеются для воды рентгенодифракционные данные

в широком диапазоне температур [27]: при температурах гомеостаза при ($z_0 = 5,07$) все три значения (d_1 , d_2 , d_3) располагаются в области среднего значения расстояний 0.28 и 0.33 нм. При этом ($d_3/d_1 = 0,94$), что меньше экспериментального (1,16) и не совпадает с обратным значением ($1 / 1,16 = 0,87$).

Для выяснения причин обнаруженных различий формулы (7.1) – (7.2) использовали для оценки характеристик структуры *твёрдого ортодейтерия* (о-D₂) при температуре 5 К по данным [479]. Оказалось, что отношение расстояния d_3 к d_1 ($Y = d_3/d_1$), найденное по (7.1) – (7.2), зависит от координационного числа [390; 440]. Функция $Y(z_1)$ имеет экстремумы (при $z_1 = 4$ и $z_1 = 12$). При определённом значении массы (m_r), которое нашли методом последовательных приближений, минимум функции $Y(z_1)$ располагается в области $z_1 = 12$. В области минимума $Y(z_1)$ проявляется также справочное значение межатомного расстояния о-D₂, а значение d_3/d_1 совпадает с соотношением осей (c/a), характерным для кристаллов с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ). Из изложенного следует, что *если известно значение координационного числа жидкости, то масса m_r в (7.1) – (7.2) может быть найдена методом последовательных приближений.*

В случае воды, приравнивая величину (z_1) взятому по литературным данным координационному числу (5,07), удаётся получить требуемое отношение расстояний $d_3/d_1 = 1,16$ [440]. При этом значение координационного числа ($z_0 = 7,74$) оказывается близким к характеристике октаэдрической координации ($z = 8$), а угол ($F_0 = 105,2^\circ$) – близким к значению угла НОН ($104,52^\circ$). Другие углы ($F_1 = 39,2^\circ$) и ($F_2 = 35,6^\circ$) связаны простыми соотношениями ($2 \cdot 109,47^\circ - 180^\circ$) и ($180^\circ - 2 \cdot 72^\circ$) с характеристикой тетраэдрической ($109,47^\circ$) и пентагональной (72°) упаковок. Значение отношения $d_3/d_1 = 1 / 1,16 = 0,87$ соответствует величине $z_0 = 4,1$. В этом случае угол ($F_2 = 45,6^\circ$) связан с величиной угла НОН формулой ($180 - 104,52^\circ$).

Применение формул (7.1) – (7.2) к анализу свойств воды с характеристиками газообразных молекул (кинетический диаметр [480], расстояние О-Н) даёт координационное число $z_0 = 10,2$. Близкое значение (10,1) имеет и координационное число z_1 . Далее обнаруживается, что сумма координационных чисел ($10,2 + 5,07 = 15,27$) связана с энергией межмолекулярного взаимодействия воды ($15,27 \cdot 2,6915 = 41,1$

кДж/моль при температуре 310 К и давлении 100 МПа), где 2,6915 кДж/моль – параметр Н.М. Путинцева для воды [29, с. 59], который находили по формуле $R \cdot T_{cr} / 2$, где R – газовая постоянная; T_{cr} – критическая температура воды.

Умножая координационные числа (10,2 и 5,07) на параметр Н.М. Путинцева, получим составляющие внутренней энергии взаимодействия воды при температуре гомеостаза (кДж/моль) 27,45 и 13,65. Из сравнения с литературными данными [29, с. 70] следует, что полученные величины представляют собой электростатическое и поляризационное взаимодействие. Полученный результат свидетельствует об адекватности разработанной нами в [440] *методики последовательных приближений для определения массы m_r* в соотношениях (7.1) – (7.2).

В заключение отметим, что значения (m_r) в (7.1) оказались близкими массе протона, а частоты упругих волн соответствуют верхней границе трансляционных колебаний H_2O .

Формализм расчёта характеристик конденсированной фазы, основанный на модели, использующей возникающие в исследуемой среде волны де Бройля, позволяет оценить как параметры структуры внутренней среды, так и энергетические характеристики компонентов.

7.4.2.

ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И WIDOM LINE H_2O ВОДЫ В ДИФРАКЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

В работе [436] разработанная в [440] методика определения массы частиц, участвующих в дифракции и интерференции волн де Бройля, использована для получения информации о структуре и свойствах водных экосистем в широком интервале параметров состояния по экспериментальным значениям скорости звука.

Скорость распространения упругих волн (скорость звука) в водной среде начали измерять с 1826 г. (Жан-Даниэль Колладон и Шарль-Франсуа Штурм). В настоящее время скорость звука используют в самых разнообразных областях науки и техники. Водные экосистемы различаются не только по составу элементов, но и по изотопному составу молекул воды. В таких условиях для успешного мониторинга си-

стемы необходимо использовать чувствительные методики моделирования свойств воды, позволяющие различить свойства водных экосистем различного состава.

В работе [436] значения массы (m_r) в (7.1) находили методом последовательных приближений [440]. При каждой температуре находили минимум отношения расстояния d_3 к d_1 ($Y = d_3/d_1$). Расчёты провели для частиц жидкости с характеристиками газообразных молекул воды. Расстояние d_{14} приняли равным межатомному расстоянию $r_{O-H} = 0.09572 \text{ nm}$. Геометрическое среднее межмолекулярных расстояний (d_2) приравняли к значениям кинетического диаметра [480], которые, как известно, находятся по формуле $d_S = 0.227 \cdot (1 + 961/T)^{1/2} \text{ nm}$. Расчёты провели при температурах от температуры плавления (273-303 K) до 1275 K и давлениях от таковых на линии насыщения жидкости до 1000 МПа. Необходимые для расчётов данные взяты по [214]. Оказалось, что в принятых условиях расчёта значения координационного числа (z_0) практически не зависят от давления и при температурах вплоть до 1275 K могут быть представлены уравнением четвёртой степени от обратной температуры ($1000/T$) с коэффициентами (в порядке возрастания степени): 1.027, 3.83, -0.3254, -0.04065, 0.01471. Коэффициент корреляции 0.9999.

Полученные в работе [436] значения величины z_0 (11.335, 10.403, 8.93, 6.103, 4.506, 3.817), соответствующие температурам (T , K) 273.16, 303.16, 373.16, 647, 1000, 1275, в области 300-400 K существенно превышают значения (7.4) – (7.6), приводимые в литературе для координационных чисел воды. Однако если учесть, что твёрдая фаза воды (лёд I) имеет гексагональную структуру, то проявление значений 11.335 – 10.4 в области температур, прилегающих к температурам плавления, свидетельствует об открытии *недостающего звена* в исследовании структуры воды. Этот вывод подтверждается расчётом составляющих энергии межмолекулярного взаимодействия воды.

Переход от координационных чисел (z_0) к энергии (U_0) можно осуществить, используя в качестве множителя параметр Н.М. Путинцева [29, с. 59], который в данном случае находили по формуле $R \cdot T_{cr} / 2 = 2691.5 \text{ J/mol}$, где R – газовая постоянная; T_{cr} – критическая температура воды. Расчётные значения (U_0 , kJ/mol) приведены на рисунке 7.9 в зависимости от температуры (T , K) в сравнении с внутренней энергией

взаимодействия воды (U) для линии насыщения жидкости (U_{sat}) и давлений 290 MPa (U_{290}) и 1000 MPa (U_{1000}). Температурная функция разности энергий ($\Delta U = U - U_0$) представлена для линии насыщения жидкости ($\Delta U_{sat} = U_{sat} - U_0$). Данные для сравнения (электростатическая (U_{el}) и поляризационная (U_p) составляющие внутренней энергии взаимодействия воды ($U[P]$)), взятые из работы [29, с. 70], относятся к линии насыщения жидкости.

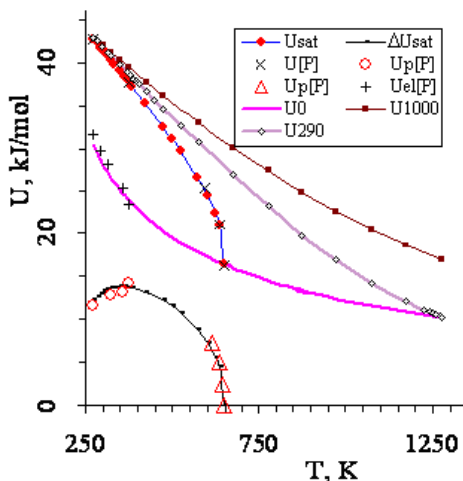


Рис. 7.9. Зависимость от температуры (T , K) значений внутренней энергии взаимодействия воды (U , kJ/mol) и её составляющих (U_0 , ΔU) [436], найденных с использованием формул (7.1) – (7.2) и данных [214] для линии насыщения жидкости ($_{sat}$) и давлений (MPa) 290 и 1000, в сравнении с данными работы Путинцева (P [29, с. 70]): U_{el} , U_p – электростатическая и поляризационная составляющие.

Из рисунка 7.9 следует, что полученная нами функция $U_0(T)$ классифицируется как электростатическая составляющая внутренней энергии взаимодействия воды. Разность ($\Delta U = U - U_0$) при каждой температуре есть поляризационная составляющая внутренней энергии взаимодействия воды. Нулевое значение величины (ΔU), которое в случае

линии насыщения жидкости достигается при температуре, равной критической, по мере повышения давления изобары (P , MPa) смещается в сторону высоких температур (T , K) по уравнению

$$T = 564.6 + 6.2844 \cdot P^{5/6}. \quad (7.4)$$

При давлениях 100 и 290 MPa формула (7.4) даёт 856 и 1273 K при исходных значениях 854 и 1274 K .

В сверхкритической области температур линия (7.4) делит PT -плоскость на две части, в одной из которых величина ($\Delta U = U - U_0$), совпадающая с поляризационной составляющей внутренней энергии взаимодействия воды, имеет положительные значения, а в другой – отрицательные. Линия тренда (7.4) представляет собой продолжение линии насыщения жидкости в сверхкритической области температур. Подобная линия в литературе называется *Widom line* [439; 442]. Из сравнения функции (7.4) с данными [439] (при температурах до 730 K), следует, что расхождение не превышает 10-12 градусов.

Если линия тренда (7.4) совпадает с *Widom line*, то изменение знака величины ($\Delta U = U - U_0$) характеризует переход флюида в газообразное состояние, и наоборот. В связи с этим представляет интерес рассмотреть температурные функции массы, найденные по формулам (6.1) – (6.4), поскольку в них предполагается равновесие «БЭК – квантовый газ». Из проведённых в работе [436] расчётов по (6.1) – (6.4) следует, что в случае изобар функции $m_{211}(T)$, $m_{311}(T)$, $m_{411}(T)$ при давлениях от критического до 290 MPa имеют максимум, температура которого строго соответствует уравнению (7.4).

При постоянных давлениях температурные функции массы (m_r), найденные по формулам (7.1) – (7.2), тоже имеют максимум. Значения (m_r) наиболее близки таковым (m_{311}), которые соответствуют равновесию «БЭК – ненасыщенный квантовый газ по Эйнштейну». Например, при давлении 280 MPa в условиях максимума функции $m_{311}(T)$ значение m_r (1.454) практически совпадает с m_{311} (1.452), но существенно превышает значение m_{211} (1.378), соответствующее насыщенному состоянию квантового газа по Эйнштейну. Полученный результат соответствует тезису Эйнштейна о недостижимости *насыщенного состояния идеального одноатомного квантового газа* в случае реальных газов [421].

Таким образом, использование соотношений (7.1) – (7.2) и (6.1) – (6.4), основанных на формализме квантовой механики, открывает нетривиальные пути применения упругих волн в моделировании

свойств различных веществ, в том числе воды и компонентов внутренней среды организма [497; 498], повышает информативность мониторинга экосистем.

7.4.3.

ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ H_2O ВОДЫ В ЯВЛЕНИИ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

Свойства внутренней среды живого организма во многом определяются проявлением водородной связи, возникающей между молекулами H_2O воды. Энергия водородной связи оценивается на основании соотношений квантовой механики, причём более успешно для димеров, чем в случае конденсированного состояния вещества. Энергия водородной связи в веществе зависит от температуры и плотности. В случае конденсированных систем энергия водородной связи (E_H) может быть рассчитана по значениям внутренней энергии взаимодействия (U) и её составляющих [29, с. 68-69]. На основании дифракции и интерференции упругих волн удаётся оценить составляющие величины (U) [436; 440], которые могут быть использованы для оценки энергии водородной связи.

Оценка энергии межмолекулярной водородной связи H_2O воды на основании явления дифракции и интерференции упругих волн была выбрана в качестве цели исследования в работе [481]. Для достижения поставленной цели использованы формулы (7.1) – (7.2) и методики [436; 440].

7.4.3.1.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ СОСТАВЛЯЮЩИХ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ H_2O ВОДЫ

Остановимся более подробно на соотношениях и результатах работы [481].

Координационные числа молекул, которые образуют векторный треугольник и соответствуют первой координационной сфере (z_0), узлам решетки (z_1) и междоузлиям (z_2) жидкости, являются неотъемлемым атрибутом описания явлений дифракции и интерференции волн де Бройля в соотношениях (7.1) – (7.2). В связи с этим для оценки энергии водородной связи (E_H) воспользовались формулой Н.М. Путинцева [29, с. 69]:

$$E_H = U \cdot 2 / z, \quad (7.5)$$

где z – координационное число.

В работе [481] применили метод последовательных приближений по методике, предложенной нами в [440; 474], из которой следует, что в формулах (7.1) – (7.2) могут быть использованы значения *приведённой массы* m_r , соответствующие экстремумам функций $Y(z_I)$, содержащих отношение расстояний d_3 к d_I ($Y = d_3/d_I$). Формулы (7.1) – (7.2) применили к анализу свойств воды, содержащей частицы с характеристиками *газообразных молекул* (кинетический диаметр [480], расстояние О-Н), при температурах от температур плавления (273-303 K) до 1275 K и давлениях от давления, равновесного с насыщенным паром, до 1000 МПа. Необходимые для расчётов энергии водородной связи по (7.5) значения внутренней энергии взаимодействия (U) находили по общеизвестным соотношениям [29, с. 53], используя данные [214].

В случае каждой изотермы $Y(z_I)$ имеются два экстремума, которым соответствуют шесть значений координационных чисел. Требуется обоснование выбора z для использования в формуле (7.5). Близкие значения имеют только (z_{Imin}) и (z_{0min}) в условиях минимумов $Y(z_I)$, различие которых не превышает 1.3 %, тогда как в случае таковых в области максимумов функций $Y(z_I)$ эти различия более существенны. Для выбора значений z по формуле (7.5) рассчитывали значения энергии водородной связи, используя полученные z_0 , z_1 и z_2 при условиях тройной точки воды. Таким способом нашли, что для наших целей пригодно значение z_{Imax} (4.2383), соответствующее *максимуму функции* $Y(z_I)$, которому при подстановке в формулу (7.5) соответствует ($E_H = U \cdot (2 / 4.2383) = 20.19 \text{ kJ/mol}$), совпадающее с таковым по Полингу $E_H = 20.19 \text{ kJ/mol}$ для твёрдой фазы воды при 0 °C [29, с. 68]. Полученное совпадение может рассматриваться как обоснование применения значений z_{Imax} для расчётов энергии водородной связи по формуле (7.5), поскольку координационным числам z_{0max} (3.3) и z_{2max} (1.07) соответствуют иные значения энергии Н-связи (25.9 и 80.3 kJ/mol).

В работе [436] для оценки *электростатической составляющей* внутренней энергии взаимодействия использованы значения z_{0min} , соответствующие минимумам функции $Y(z_0)$. В работе [481] для оценки энергии (U_I) использовали значения z_{Imin} , соответствующие *минимумам функций* $Y(z_I)$, по формуле $U_I = z_I \cdot (R \cdot T_{cr} / 2)$, где $(R \cdot T_{cr} / 2)$ – параметр Н.М. Путинцева [29, с. 59], R – газовая постоянная; T_{cr} – критическая температура. Значения $E_{He.s.}$ получены подстановкой U_I в (7.5): ($E_{He.s.} = U_I / z_{Imax}$). Из сравнения с данными работы [29, с. 70] следует, что величина (U_I) классифицируется как электростатическая

составляющая внутренней энергии взаимодействия, $E_{He.s.}$ – электростатическая составляющая Н-связи, а разность значений энергии Н-связи ($E_{Hr} = E_H - E_{He.s.}$) есть поляризационная составляющая водородной связи.

7.4.3.2.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И WIDOM LINE Н:О ВОДЫ

В принятых условиях расчёта значения координационного числа (z_{1max}) практически не зависят от давления и при температурах вплоть до 1275 К могут быть представлены уравнением пятой степени от обратной температуры ($1000/T$) с коэффициентами (в порядке возрастания степени): 1.37805; 1.44764; -0.723085; 0.39463; -0.1061855; 0.010588. Коэффициент корреляции (в случае одной изобары (100 МПа)) есть 0.99999999.

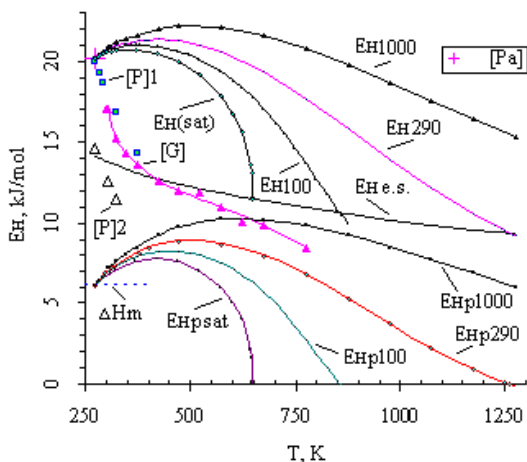


Рис. 7.10. Зависимость от температуры (T , К) значений энергии водородной связи (E_H , kJ/mol) и её составляющих ($E_{He.s.}$, E_{Hr}), найденных в работе [481] с использованием формул (7.1), (7.2), (7.5) и данных [214], для воды на линии насыщения жидкости (sat) и давлениях (МПа) 100, 290 и 1000: ΔH_m – энтальпия плавления льда; $[Pa]$, $[P]_1$ и $[P]_2$ – взяты из работы [29, с. 71]; $[G]$ – рассчитаны по данным [27].

Значения z_{1max} уменьшаются по мере повышения температуры, достигая значений 3.97; 3.00 и 2.22 при температуре гомеостаза, 567 и

1275 K. Расчётные значения энергии водородной связи (E_H , kJ/mol), полученные по формуле (7.5) с использованием z_{1max} , приведены на рисунке 7.10 в зависимости от температуры (T , K) для линии насыщения жидкости (E_{Hsat}) и давлений (MPa) 100 (E_{H100}), 290 (E_{H290}) и 1000 (E_{H1000}).

Значения $E_{He.s.}$ практически не зависят от давления и при температурах вплоть до 1275 K могут быть представлены уравнением четвёртой степени от обратной температуры ($1000/T$) с коэффициентами (в порядке возрастания степени): 4.752598; 8.261081; -3.6332046; 0.83647241; -0.073355. Коэффициент корреляции есть 0.99999. Поляризационные составляющие энергии водородной связи (E_{Hpsat} , E_{Hpr100} , E_{Hpr290} и $E_{Hpr1000}$) получены по формуле $E_{Hpr} = E_H - E_{He.s.}$ с использованием значений E_H с соответствующими индексами.

Из рисунка 7.10 следует, что найденные значения энергии Н-связи (E_H) и её поляризационной составляющей (E_{Hpr}), совпадающей с энтальпией плавления льда (ΔH_m) в тройной точке воды, во всех случаях возрастают с повышением давления и по мере увеличения температуры проходят через максимум, смещающийся в сторону высоких температур с увеличением давления. При критической температуре энергия Н-связи (E_{Hsat}) совпадает с электростатической составляющей ($E_{He.s.}$), в то время как поляризационная составляющая (E_{Hpsat}) имеет нулевое значение. Нулевое значение (E_{Hpr}) по мере повышения давления изобары (P , MPa) смещается в сторону высоких температур (T , K) по уравнению

$$T = 557.64 + 7.529 * P^{0.8}. \quad (7.6)$$

При давлениях 100 и 290 MPa формуле (7.6) соответствуют температуры 857 и 1260 K (в отличие от 856 и 1273 K – по уравнению (7.4), полученному нами в [436]). Линия тренда (7.6) соответствует границе перехода флюида в газообразное состояние в сверхкритической области температур. Подобная линия в литературе называется *Widom line* [442].

Изменение свойств частиц внутренней среды организма существенным образом проявляется в результатах расчётов энергии Н-связи. Об этом свидетельствует резкое температурное понижение зна-

чений (P_I [29, с. 71]) и (G [27]) в области температур гомеостаза. Данные [27; 29] характеризуют частицы со свойствами молекул жидкого состояния воды, в отличие от исследованных в работе [481], которые, как отмечалось, относятся к частицам с характеристиками неполяризованных газообразных молекул. Полученный результат свидетельствует о высокой чувствительности предложенной методики к изменению свойств и состава среды.

Таким образом, проявление в результатах расчётов особенностей поляризации частиц среды, успешная оценка параметров *Widom line* и обнаруженное равенство поляризационной составляющей энергии Н-связи и энтальпии плавления льда в тройной точке воды свидетельствуют об адекватности формализма, положенного в основу методики расчётов [481], и возможности оценить свойства растворителя и компонентов внутренней среды организма.

7.4.4.

КОЭФФИЦИЕНТЫ УРАВНЕНИЯ МИ H_2O ВОДЫ В ЯВЛЕНИЯХ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

В наших работах [196; 408; 409] предложена и апробирована методика определения суммы $m+n$ коэффициентов уравнения Ми на основании явления контракции жидкости, проявляющейся при образовании структурных единиц жидкости. Такая методика позволяет оценить значения $m+n$ в зависимости от температуры и давления, а также рассчитать термодинамические функции перехода «узел-междоузлие» молекул жидкости, поскольку образование структурных единиц жидкости сопровождается не только контракцией, но и изменением соотношения фракций молекул, находящихся в узлах и междоузлиях.

Сумма показателей $m+n$ в уравнении Ми для энергии взаимодействия пары молекул ($E = A \cdot a^{-n} + B \cdot a^{-m}$) на расстоянии a , где A и B – постоянные, может быть найдена по формуле $m+n = 3 \cdot (c-2)$, где c – постоянная, которая, в свою очередь, может быть найдена по зависимости объёма жидкости от давления.

Однако сумма $m+n$ не полностью характеризует особенности взаимодействия частиц среды, поскольку сами значения m и n остаются неизвестными. Для определения значений m и n , кроме суммы $m+n$, необходимо оценить также произведение $m \cdot n$.

В работе [475] нами предложена методика оценки коэффициентов уравнения Ми в случае межмолекулярной водородной связи водной

среды на основании формул (7.1) – (7.2), описывающих явление дифракции и интерференции волн де Бройля.

Межмолекулярную (водородную в нашем случае) связь характеризует показатель m , для оценки которого используем уравнение Сазерленда:

$$f = (1/(2 \cdot \pi \cdot a_e)) \cdot (m \cdot n \cdot D_e / m_r)^{1/2}, \quad (7.7)$$

в котором содержится произведение ($m \cdot n$), частота колебаний (f), приведённая масса (m_r), расстояние между частицами (a_e) и энергия диссоциации стабильной пары частиц (D_e). Последнюю величину положим равной энергии водородной связи (E_H), для оценки которой воспользуемся формулой Н.М. Путинцева (7.5), где z – координационное число, U – энергия межмолекулярного взаимодействия. Переменные величины (f , m_r , a_e) в уравнении Сазерленда и значения (z) могут быть найдены по уравнению дифракции упругих волн, в котором учитываются вариации массы частиц среды, связанные с когерентным и относительным движением молекул. В этом уравнении масса частиц (m_r) представлена уравнениями (7.1) – (7.2) в зависимости от «состава» и «структуры» первой координационной сферы молекул жидкости и расстояний (d). Уравнения (7.1) – (7.2) практически содержат все величины, необходимые для оценки величины $m \cdot n$ из уравнения (7.7).

Для оценки показателей в уравнении Ми требуется расстояние (a_e) между молекулами в решетке связей (расстояние d_I в (7.1) – (7.2)). В формулах (7.1) – (7.2) используются волны де Бройля, возникающие в исследуемой среде. Приведённая масса частиц (m_r) и частота колебаний (f) связаны со скоростью звука и длиной волны де Бройля.

В случае воды при 313 К на линии насыщения жидкости по формулам (7.1) – (7.2) с использованием литературных данных получены [475; 476] следующие значения: $a_e = 0.2855$ нм, $f = 7,41 \cdot 10^{12}$ Гц, $m_r = 1,029 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, $D_e = 17,5$ кДж/моль, подстановка которых в формулу (7.7) даёт $m \cdot n = 10,4$.

По сжимаемости воды в диапазоне давлений до 25 МПа нашли сумму показателей $m+n = 11,4$. Сравнивая значения ($m \cdot n$) и ($m+n$), получим $m = 1$ и $n = 10,4$.

Расстояние в степени (-1) входит в расчётную формулу энергии взаимодействия двух ионов. Из этого следует, что в случае H_2O воды в условиях гомеостаза в межмолекулярной водородной связи проявляется ионное взаимодействие.

7.5.

ДИФРАКЦИЯ И ИНТЕРФЕРЕНЦИЯ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ И СОСТАВЛЯЮЩИЕ D-СВЯЗИ D₂O ВОДЫ

7.5.1.

МЕТОДИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СООТНОШЕНИЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ЯВЛЕНИЯ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

В случае исследования свойств D₂O воды на основании формул (7.1) – (7.2), описывающих явления дифракции и интерференции волн де Бройля, в работе [477] применили методику, разработанную нами при изучении проявления характеристик структуры твёрдого тела на примере твёрдого ортодейтерия (o-D₂) [440], структура которого тщательно изучена [479]. Напомним, нами обнаружено [440], что при вариациях параметров m_r и z_l отношение расстояния d_3 к d_l ($Y = d_3/d_l$), найденное по (7.1) – (7.2), зависит от координационного числа. Функция $Y(z_l)$ имеет *экстремумы* (при $z_l = 4$ и $z_l = 12$). Минимум функции $Y(z_l)$ располагается в области $z_l = 12$. При этом значение отношения d_3/d_l совпадает с соотношением осей (c/a), характерным для кристаллов с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ).

Методика [440] нами успешно применена при исследовании H₂O воды при температурах вплоть до сверхкритических [436]. При исследовании H₂O воды значения координационных чисел (z_0, z_l, z_2) использовались в качестве неизвестных величин, поэтому при использовании формул (7.1) – (7.2) возникла необходимость в дополнительных первоначальных условиях, в качестве которых были выбраны: расстояние d_{l4} приняли равным межатомному расстоянию r_{O-H} , геометрическое среднее межмолекулярных расстояний (d_2) приравнивали значениям кинетического диаметра (d_s) по [480].

В работе [474] нами расчётами показано, что при постоянном значении массы m_r в (7.1) – (7.2) методики [436; 440] дают результаты, которые отличаются от таковых в случае переменной массы m_r . В связи с этим методики [436; 440; 474], в которых используются переменные значения массы m_r , названы [482] *методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*.

7.5.2.

КИНЕТИЧЕСКИЙ ДИАМЕТР МОЛЕКУЛ D₂O ВОДЫ

При исследовании D₂O воды [477] на основании формул (7.1) – (7.2) и методик [436; 440; 474] изучали и сравнивали свойства жидкостей, в которых содержатся частицы с характеристиками газообразных молекул (кинетический диаметр, межатомные расстояния). В случае протиевой воды (H₂O) все необходимые величины для моделирования имеются, тогда как для D₂O в справочной и периодической литературе уравнение для оценки кинетического диаметра отсутствует. Для вывода необходимой формулы для D₂O воспользовались общеизвестным уравнением Сазерленда для H₂O воды ($d_{S(H_2O)} = 0.227 \cdot (1 + 961 / T)^{1/2}$ nm, где T – температура (K); $d_{S(H_2O)} = 0.227$ nm – кинетический диаметр молекулы H₂O при бесконечно большой температуре; $S_{H_2O} = 961$ (K) – постоянная Сазерленда для H₂O).

Постоянные (d_{S1} и S) для D₂O определили методами термодинамического подобия, используя таковые для H₂O. В учебной литературе величину S связывают с температурой кипения ($T_{\text{кип}}$) жидкости (например, в виде $S = 1.47 \cdot T_{\text{кип}}$), поэтому в работе [477] учитывали различие температур кипения сравниваемых жидкостей в виде

$$S_{D_2O} = S_{H_2O} \cdot T_{\text{кип } D_2O} / T_{\text{кип } H_2O}. \quad (7.8)$$

Формула для оценки диаметра молекул при бесконечно большой температуре, полученная Сазерлендом [480], может быть представлена в виде

$$d_{S0} = (k \cdot T \cdot m / \pi)^{1/4} / (\pi \cdot \eta \cdot (1 + S / T))^{1/2}, \quad (7.9)$$

где k – постоянная Больцмана; m , η – масса молекулы и вязкость идеального газа.

Результаты расчётов значений d_{S0} по (7.9) для парообразного состояния H₂O при температуре тройной точки не совпадают с величиной $d_{S1(H_2O)} = 0.227$ nm. Поэтому в данной работе результаты расчётов d_{S0} использовали для оценки поправочного коэффициента в виде

$$d_{S1 D_2O} = (d_{S0 D_2O} / d_{S0 H_2O}) \cdot 0.227 \text{ nm}. \quad (7.10)$$

При реализации методики резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля в формулах (7.1) – (7.2) использовали результаты расчётов по формулам (7.8) – (7.10) и данные [214].

Подстановка справочных значений температуры кипения D_2O (374.6 K) и H_2O (373.16 K) в уравнение (7.8) даёт значение постоянной Сазерленда для тяжелой воды $S = 965$ K.

Итоговое уравнение, полученное по формулам (7.8) – (7.10), имеет вид

$$d_{S\ D_2O} = 0.229 \cdot (1 + 965 / T)^{1/2} \text{ nm}. \quad (7.11)$$

При реализации методики резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля в формулах (7.1) – (7.2) в качестве постоянных величин принимали расстояния d_2 и d_{14} . В случае D_2O в качестве межмолекулярного расстояния d_2 использовали значение кинетического диаметра $d_S = 0.48474$ nm, найденное по формуле (7.11) для температуры 276.97 K. Расстояние d_{14} приравнивали длине связи O-D газообразной молекулы D_2O : $d_{14} = 0.095716$ nm. Последнее расстояние получено в данной работе на основании длины связи O-H (0.095718 nm) газообразной H_2O [484] путём вычитания поправки (0.000002 nm), полученной сравнением параметров изолированных молекул H_2O и D_2O . В случае H_2O при температуре тройной точки воды $d_2 = 0.4825$ nm, $d_{14} = 0.09572$ nm [484].

7.5.3.

ДИФРАКЦИЯ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ И БОЗОННЫЙ ПИК D_2O ВОДЫ

Некоторые из полученных результатов расчётов по формулам (7.1) – (7.2) приведены в таблице 7.2 для значений z_1 , соответствующих минимуму (Y_{min}) и максимуму (Y_{max}) функции $Y(z_1)$.

Значения межмолекулярных расстояний (d_1 , d_3), найденные в работе [477] (0.3821; 0.69638 nm), и другие, приведённые в таблице 7.2, существенно превышают таковые, которые можно обнаружить в учебниках для жидкого состояния воды (0.28; 0.32 nm), но меньше расстояний (0.45165; 0.73537 nm), которые приведены для твёрдой фазы D_2O в работе [483]. Отношение расстояний (с/а) твёрдой фазы D_2O (1.6282), соответствующее данным [483], вполне укладывается в диапазон значений величины Y (1.6094; 2.0638), полученных в работе [477]. Из таблицы 7.2 следует, что границы межмолекулярных (d_1 , d_3), и внутримо-

лекулярных (d_{13} , d_{15}) расстояний расширяются при переходе из состояния минимума функции $Y(z_1)$ в состояние максимума $Y(z_1)$, что свидетельствует о повышении интенсивности движений частиц среды.

Таблица 7.2

Некоторые характеристики D₂O жидкости

	F_0	F_1	F_2	m_r	ν, cm^{-1}	f_1	z_0	z_1	z_2
Y_{\min}	88.1	81.0	10.8	1.6557	307	0.90	11.3	11.194	2.13
Y_{\max}	25.3	147	7.85	2.9832	553	0.98	3.34	4.273	1.07

	Y	λ, nm	d_1, nm	d_2, nm
Y_{\min}	1.6094	0.162	0.3821	0.48475
Y_{\max}	2.0638	0.09	0.3374	0.48475

	d_3, nm	d_{13}, nm	d_{14}, nm	d_{15}, nm
Y_{\min}	0.61495	0.0792	0.09572	0.1157
Y_{\max}	0.69638	0.0674	0.09572	0.1359

Значения частоты волн де Бройля (ν, cm^{-1}) в целом содержат область частот вращательных колебаний (либраций, 540; 415; 340) молекул D₂O. В условиях минимума функции $Y(z_1)$ частота волн де Бройля (307) меньше наименьшей частоты либраций (340), в то время как в условиях максимума функции $Y(z_1)$ частота волн де Бройля (553) превышает таковую верхней границы либрационных частот (540).

Длина волны λ в состоянии Y_{\min} имеет значение 0.162 nm, которое в два раза меньше «классического» межмолекулярного расстояния воды в положении междоузлий (0.324 nm). Это означает, что в процессе распространения со скоростью звука волн де Бройля, возникающих в D₂O жидкости, частицы, участвующие в этом движении, непременно попадают в центр междоузлий. При переходе в состояние Y_{\max} длина волны де Бройля уменьшается до 0.09 nm, становится в 3-4 раза меньше межмолекулярных расстояний.

Особенности механизма распространения волн де Бройля проявляются в значениях приведённой массы частиц, участвующих в формировании рассматриваемых волн. Приведённая масса $m_r = 1.6557$ (в атомных единицах массы) в состоянии Y_{\min} моделируется системой (D⁺; OD⁻; M; 26M), где M – молекула D₂O. Суммарная масса такой системы (28M) совпадает с массой структурной единицы, содержащей

$g = 28$ молекул в условиях тройной точки D_2O жидкости. Это означает, что основным переносчиком волн де Бройля являются катионы D^+ , которые возбуждают окружающую среду в процессе движения относительно кластера, содержащего один анион OD^- , кластера из одной молекулы D_2O и кластера из 26 молекул D_2O , представляющего оставшуюся часть структурной единицы как целого.

Обнаруженное в данной работе проявление структурной единицы как целого при моделировании распространения волн де Бройля является *характерной особенностью* D_2O жидкости. Обнаруженная особенность тяжелой воды вполне согласуется с подобным свойством одной из модельных систем жидкого этана, имеющего, как и D_2O , «бозонные пики». В случае этана в области температур минимума функции изохорной теплоёмкости $C_V(T)$ модельная система (которая состоит из двух кластеров $3H$ и пяти кластеров $1M$, где M – молекула этана) имеет эквивалентную систему ($3H$; $3H$; $1C$; $1C$), в которой *суммарная масса* кластеров совпадает с молекулярной массой этана [198].

В условиях максимума функции $Y(z_I)$ масса m_r (2.9832) больше массы катиона D^+ , но меньше массы дейтронной пары $2D^+$. В таком случае *дейтронная пара* является наименьшим кластером модельной системы. Таким образом, переход от минимума к максимуму функции $Y(z_I)$ сопровождается изменением чётности модельной системы: нечётная модельная системы по составу катионов D^+ переходит в чётную модельную систему. Аналогичное изменение состава модельной системы наблюдается при интерпретации максимумов температурной зависимости теплоёмкости как бозонных пиков [35; 198]. В связи с этим максимум функции $Y(z_I)$ классифицируется как *бозонный пик*.

7.5.4.

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ЭНЕРГИИ ДЕЙТЕРИЕВОЙ СВЯЗИ D_2O ВОДЫ

Из сравнения значений углов (F) и координационных чисел (z), приведённых в таблице 7.2, следует, что в процессе перехода системы в состояние максимума функции $Y(z_I)$ происходит существенное увеличение доли молекул в решетке f_I (от 0.9 до 0.98 по данным таблицы 7.2).

Остановимся на оценке составляющих энергии водородной связи по методике [481], в которой используются значения координационных чисел в решетке z_I , соответствующие минимуму ($z_{I(min)}$) и максимуму ($z_{I(max)}$) функции $Y(z_I)$. Из таблицы 7.2 следует $z_{I(min)} = 11.194$;

$z_{I(max)} = 4.273$. Величина $U_I = z_{I(min)} \cdot (R \cdot T_{cr} / 2)$, которая классифицируется как электростатическая составляющая внутренней энергии взаимодействия, содержит параметр Н.М. Путинцева ($R \cdot T_{cr} / 2$), где R – газовая постоянная; T_{cr} – критическая температура. По данным таблицы 7.2 в случае D_2O жидкости $U_I = 29.9715 \text{ kJ/mol}$. Электростатическая составляющая «дейтериевой» связи (D-связи) находится по формуле $E_{De.s.} = 2U_I / z_{I(max)}$. В работе получено значение $E_{De.s.} = 14.03 \text{ kJ/mol}$. По такой же схеме находили полную энергию D-связи $E_D = 2U / z_{I(max)} = 20.75 \text{ kJ/mol}$, где $U = 44.3261 \text{ kJ/mol}$ – внутренняя энергия межмолекулярного взаимодействия D_2O жидкости. Поляризационную составляющую D-связи рассчитывали вычитанием электростатической составляющей из полной энергии D-связи $E_{Dp} = E_D - E_{De.s.} = 6.72 \text{ kJ/mol}$.

Отметим, что при сравнении с данными работы [481] обнаруживается, что полная энергия D-связи больше H-связи на 0.56 kJ/mol , а поляризационная составляющая больше на 0.7 kJ/mol .

ГЛАВА ВОСЬМАЯ. БОЗОННЫЕ ЛУЧИ

8.1.

МЕТОД РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ (РДИВДБ)

Как отмечалось, областью применения формул (7.1) – (7.2) может быть не только равновесное, но и неравновесное состояние жидкости, а целью – как определение расстояний, так и других величин, характеризующих исследуемую систему. В серии наших работ [390; 436; 440; 475-477], например, соотношения (7.1) – (7.2) по дифракции и интерференции волн де Бройля используются в том числе для исследования энергетических характеристик H_2O и D_2O воды. При этом оказалось, что результаты расчётов на основании (7.1) – (7.2) существенным образом зависят как от фракций молекул в структуре жидкости, так и от параметров молекул воды, которые принимаются при моделировании. В частности, путём вариаций исходных характеристик молекул удалось оценить составляющие энергии межмолекулярного взаимодействия воды вплоть до сверхкритических температур [436].

Следствием успешного применения соотношений (7.1) – (7.2) может быть постановка задач по оценке границ возможных вариаций параметров молекул, фракций (f_1 , f_2) молекул и других характеристик жидкости, доступных при моделировании явлений дифракции и интерференции волн де Бройля. Постановкам и решениям подобных задач посвящена серия наших работ [474; 482; 485-487; 493; 494].

Полученные нами в [35] соотношения (7.1) – (7.2):

$$m_r = n \cdot h / (2 \cdot d \cdot C_s \cdot \sin(\alpha));$$

$$m_{ijk} = ((m_i)^b f_i + (m_j)^b f_k + (-1)^c \cdot 2 \cdot ((m_i)^b f_i (m_j)^b f_k)^{1/2} \cdot \cos(F_k))^b;$$

представим в виде

$$d_{ijk} = (1/m_r) \cdot m_{ijk}. \quad (8.1)$$

Напомним, что, используя (8.1) по методике [35], в которой предполагается использование формул (6.1) – (6.4), можно найти 15 расстояний (d). Однако в нашем случае соотношения (6.1) – (6.4) не могут быть использованы для оценки приведённой массы (m_r), поскольку результаты расчётов по этим формулам дают постоянное значение массы в изобарно-изотермических условиях, что не согласуется с нашими задачами.

Возможность использования переменных значений массы (m_r) для оценки расстояний по (8.1) проверялась нами в работе [440], в которой формулу (8.1) применили для оценки характеристик структуры твёрдого ортодейтерия (o-D₂) при температуре 5 К по данным [479]. Оказалось, что отношение расстояния d_3 к d_1 ($Y = d_3/d_1$), найденное по (8.1), зависит от координационного числа. Функция $Y(z_I)$ имеет экстремумы (при $z_I = 4$ и $z_I = 12$). При определённом значении массы (m_r), которое нашли методом последовательных приближений, минимум функции $Y(z_I)$ располагается в области $z_I = 12$. В области минимума $Y(z_I)$ проявляется также справочное значение межатомного расстояния o-D₂, а значение d_3/d_1 совпадает с соотношением осей (c/a), характерным для кристаллов с гексагональной плотной упаковкой (ГПУ). Из изложенного следует, что если известно значение координационного числа жидкости, то масса m_r в (8.1) может быть найдена методом последовательных приближений.

В работе [436] ставилась задача нахождения не только массы m_r в (8.1), но и значений координационных чисел воды при температурах вплоть до сверхкритических. Оказалось, что такая задача успешно решается при условии постоянства двух расстояний (d_{14} и d_2 , например).

В [436] расчёты по (8.1) провели для частиц жидкости с характеристиками газообразных молекул воды. Расстояние d_{14} приняли равным межатомному расстоянию $r_{O-H} = 0.09572$ nm. Геометрическое среднее межмолекулярных расстояний (d_2) приравняли значениям кинетического диаметра [480] по формуле $d_s = 0.227 \cdot (1 + 961 / T)^{1/2}$ nm. При каждой температуре находили минимум отношения расстояния d_3 к d_1 ($Y = d_3/d_1$). Подобным образом находили характеристики воды и в условиях максимума отношения расстояния d_3 к d_1 .

В методиках [436] и [440] в качестве аргумента использовали значения координационных чисел (z_I – в [440] и z_0 – в случае работы [436]).

Отметим, что координационные числа жидкости являются функцией фракций частиц (молекул) в узлах решетки (f_I) и междоузлий (f_2).

Эти функции имеют экстремумы, поэтому использование координатных чисел в качестве аргументов имеет ограничения.

Разработанная нами методика моделирования свойств веществ на основании формулы (8.1) при постоянстве двух параметров (двух расстояний, например) называется *методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* (РДИВДБ).

В *методе* РДИВДБ при оценке расстояний (d_{ijk}) по (8.1) учитываются: m_{ijk} – вариации массы частиц среды, которые связаны с когерентным и относительным движением частиц; $m_r = N \cdot h / (l \cdot C_s)$ – приведённая масса (находится из формулы де Бройля для длины волны (l), которая в данном случае имеет вид $l = N \cdot h / (m_r \cdot C_s)$); N , h – число Авогадро и постоянная Планка; C_s – скорость звука; $F_s = C_s / l$ – частота волн де Бройля. Из 15 расстояний (по номенклатуре [35]) наибольшие (d_1 , d_3 , $d_2 = (d_1 \cdot d_3)^{1/2}$) и наименьшие (d_{13} , d_{15} , $d_{14} = (d_{13} \cdot d_{15})^{1/2}$) характеризуют межмолекулярные и межатомные расстояния соответственно. По методике РДИВДБ приведённая масса m_r является переменной величиной. Значение m_r находится путём последовательных приближений при постоянном значении межмолекулярного расстояния (d_2) и одного из межатомных расстояний, которые, в свою очередь, связаны с углами векторного треугольника (F_0 , F_1 , F_2), координатными числами (z_0 , z_1 , z_2) и фракциями (f_0 , f_1 , f_2) первой координатной сферы (0), узлов решетки (1) и междоузлий (2). Значения m_r связаны с функцией $Y(z_1)$, содержащей отношение расстояний d_3 к d_1 ($Y = d_3/d_1$), которое является аналогом отношения (c/a) в кристаллах. В качестве точки отсчёта выбирается значение z_1 , соответствующее минимуму функции $Y(z_1)$, которое наиболее приближено к равновесному состоянию системы.

8.2.

СВОЙСТВА ЖИДКОГО ВОДОРОДА И ВОДЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ТРОЙНЫХ ТОЧЕК

8.2.1.

ВОДОРОД И ВОДА H_2O КАК ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе [474] в качестве объектов исследования выбрали H_2O воду в условиях тройной точки (273.16 K) и при 313 K, а также простое вещество (водород) в жидком состоянии в условиях тройной точки

(13.957 K). В случае водорода использовали две методики исследования, в одной из которых масса m_r принималась постоянной, а в другой – переменные значения.

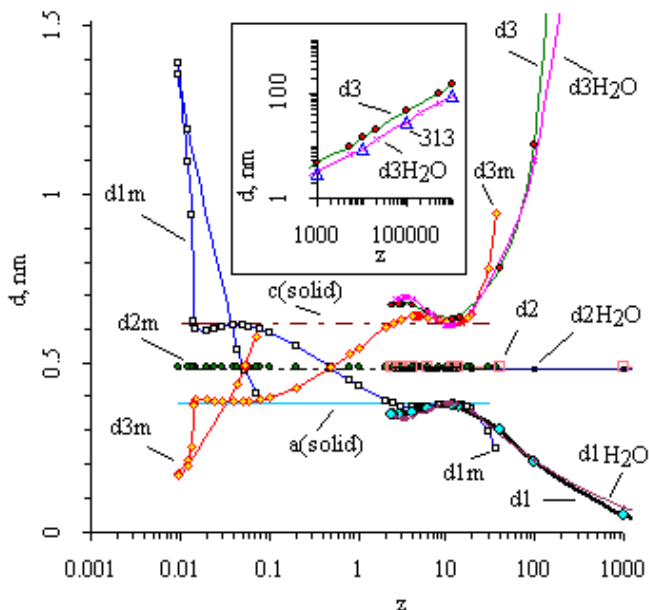


Рис. 8.1. Межмолекулярные расстояния (d , nm), полученные нами в работе [474] по формуле (1) с использованием данных [214] для водорода при 14 K (d_1 , d_{1m} , d_2 , d_3 , d_{2m} , d_{3m}) и воды (с характеристиками неполяризованных газообразных молекул) при температуре 273 K (d_1H_2O , d_2H_2O , d_3H_2O), представленные в зависимости от координационных чисел (z). Обозначения: значения с индексом (m) получены при постоянной массе частиц в (8.1), равной молекулярной массе водорода; остальные данные получены при постоянных значениях межатомных расстояний; точки с индексом (313) относятся к естественному (поляризованному) состоянию молекул воды при температуре 313 K; $a(solid)$, $c(solid)$ – параметры кристаллической решетки водорода по [488].

В случае исследования H_2O *метод резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* применили к анализу свойств воды, содержащей частицы с характеристиками *газообразных молекул* (кинетический диаметр, расстояние О-Н). По (8.1) оценили расстояния d_1 - d_{15} и значения массы m_r в зависимости от координационных чисел.

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) с использованием данных работы [214] приведены на рисунке 8.1 в зависимости от координационных чисел (z_0). Значения межмолекулярных расстояний (d) приведены в nm в сравнении с параметрами кристаллической решетки водорода ($a(\text{solid})$, $c(\text{solid})$). Расстояния (d_1 , d_2 , d_3), приведённые без индексов и с индексом (m), относятся к водороду, с индексами (H_2O) и ($_{313}$) – к воде в тройной точке и при температуре 313 К. Расстояния, приведённые с индексом (m), получены при постоянном значении массы (m_r), равном молярной массе молекул водорода. Остальные результаты расчётов относятся к случаю переменной массы (m_r) в формуле (8.1).

Для варианта расчёта расстояний (m) приведены данные для всего возможного диапазона значений координационных чисел z_0 (z на рисунке 8.1). Как отмечалось, постоянству значений (m_r) соответствует постоянное значение частоты волн. Из рисунка 8.1 следует, что в этом случае z_0 могут быть в диапазоне от 0.01 до 34. Расстояния d_{1m} и d_{3m} меняются местами в зависимости от z_0 , однако как в области $z_0 > 1$, так и при $z_0 < 1$ обнаруживаются совпадения с параметрами кристаллической решетки твёрдой фазы водорода [488] ($a(\text{solid})$, $c(\text{solid})$).

8.2.2.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ЖИДКОГО ВОДОРОДА МЕТОДОМ РДИВДБ

В случае межмолекулярных расстояний жидкого водорода, полученных по (8.1) при *переменных значениях массы* (m_r) (d_1 , d_2 , d_3 на рисунке 8.1), в качестве *постоянных величин* принимали *расстояния* d_2 и d_{13} . Расстояние (d_{13}), которое оказалось наименьшим из серии d_1 - d_{15} , принимали равным межатомному расстоянию молекулы H_2 (0.0741 nm).

Расстояние (d_2) определили методом *последовательных приближений* по минимуму функции $Y = d_3 / d_1$ в зависимости от z_1 ($d_2 = 0.484$ nm, $Y = 1.6736$ при $z_1 = 11.179$). В области минимума $Y(z_1)$, представленная в виде $N \cdot h \cdot F_s / z_1$, где N – число Авогадро, энергия колебаний (298 J/mol), практически совпадает с энергией эффективного парного

потенциала водорода ($D_0 = 300 \text{ J/mol}$ [29]). Обнаруженное равенство можно рассматривать как одно из обоснований методики расчёта параметров структуры жидкости, когда в формуле (8.1) используется переменная масса частиц. В таком варианте методики расчёта значения z_0 ограничены снизу, но могут *беспредельно увеличиваться*. При значениях координационных чисел $z_0 > 1000$ отношение расстояний Y линейно возрастает по мере повышения z_0 . Существенно, что при этом *возрастает масса частиц* $m_r = 0.169 \cdot z_0^{2/3}$ и частота $F_s = 0.682 \cdot z_0^{2/3}$, THz ; $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$. Масса (m_r) линейно возрастает по мере повышения частоты $m_r = 0.2478 \cdot F_s$, где F_s в THz . По данной методике в случае воды при температуре тройной точки ($d_2 = 0.4825 \text{ nm}$, $Y = 1.60207$ и $d_{14} = 0.09572 \text{ nm}$) при $z_1 = 11.16$, в то время как при $z_0 > 1000$ имеем ($m_r = 0.208 \cdot z_0^{2/3}$; $F_s = 1.281 \cdot z_0^{2/3}$, THz ; $m = 0.160 \cdot F_s$).

Отметим, что изменение массы в связи с вибрацией исследовалось в работах Н.А. Козырева (см, например, [489]).

8.2.3.

СВЯЗЬ МАССЫ m_r С МАСС-СПЕКТРОМ БЭК m_{11}

В работе [474] обнаруженное увеличение массы m_r связывается с явлением бозе-конденсации. Температуры ($10^{-6} - 10^{-9} \text{ K}$), при которых наиболее успешно осуществляется переход вещества из газообразного состояния в бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК), слишком удалены от температуры гомеостаза. Бозе-конденсация проявляется и при более высоких температурах. В области температур гомеостаза, например, обнаружено, что масса частиц, характеризующих бозе-эйнштейновский конденсат, скачкообразно возрастает в 100 и более раз в процессе перехода H_2O пара в жидкое состояние [438]. При использовании предложенной нами *концепции проявления БЭК* в жидкости [35] открываются возможности применения волн де Бройля для количественных оценок энергии водородной связи, параметров *Widom line* и других характеристик воды и внутренней среды организма [436; 438; 440; 481]. Изложенные факты могут быть обоснованием дальнейшего моделирования проявления БЭК в свойствах жидкостей.

Без постулирования связи массы (m_r) с (m_{11}) невозможно оценить вклад масс-спектров БЭК. Используя концепцию взаимодействия масс-спектров [35] (формулы (6.1) – (6.4)), величину массы (m_{11}) представим в виде $m_{11} = (k_{11}/m_g) \cdot m_r^2$, в котором положим, что масса частиц идеального газа (m_g) не зависит от частоты. Коэффициент k_{11} можно найти в условиях равновесия системы (область минимума d_3/d_1), где

имеются все необходимые величины. В квантовой механике, в том числе для водорода, используют характеристики газа с тепловой длиной волны частиц ($m_g = m_4$ по [35]) (см. формулы (6.1) – (6.4)). Для водорода $m_{II}(\text{H}_2) = 0.063 \cdot z_0^{4/3}$. Для воды в таком случае коэффициент пропорциональности в 10 раз меньше (0.00627). При описании свойств воды проявляется идеальный квантовый газ по Эйнштейну [35; 436]. В этом случае коэффициент пропорциональности оказывается существенно больше $m_{II}(\text{H}_2\text{O}) = 0.02627 \cdot z_0^{4/3}$.

Переходя к частотной зависимости массы (m_{II}), получим формулы для водорода $m_{II}(\text{H}_2) = 0.1355 \cdot F_s^2$ и воды $m_{II}(\text{H}_2\text{O}) = 0.01559 \cdot F_s^2$, где частота F_s в THz, в которых отношение коэффициентов (8.69) практически равно обратному отношению молекулярных масс (8.936) водорода и воды.

Таким образом, в работе [474] исследованы свойства жидкого водорода и воды в условиях тройных точек. Обнаружены условия дифракции волн де Бройля, при которых по мере повышения значений координационного числа отношение межмолекулярных расстояний d_3 / d_1 (эквивалентное общепринятому отношению c/a для твёрдой фазы), эффективная масса частиц среды и частота колебаний проходят через минимум (при $z_I = 11,16 - 11,18$) и неограниченно возрастают при дальнейшем повышении z_I . В итогах работы обнаруженное явление неограниченного роста отношения межмолекулярных расстояний d_3 / d_1 рассматривается как проявление бозе-конденсации (бозонный пик), которой в последующих наших работах [482; 485-487] классифицируется как бозонный луч. При условии переменной массы частиц m методика последовательных приближений с сохранением постоянных значений двух расстояний (d_2 и d_{13}) или (d_2 и d_{14}), соответствующих минимуму отношения d_3 / d_1 , – называется методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля.

8.3.

БОЗОННЫЕ ЛУЧИ КРИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА

В работе [493] исследовали свойства жидкого водорода в области критической температуры.

В составе живого организма имеются различные макро- и микро-элементы, среди которых атомы водорода имеют наибольшую долю. Структура и свойства внутренней среды организма существенным образом обусловлены свойствами и характером движений атомов и

ионов водорода [35; 436; 474; 481; 482]. Это может быть основанием для моделирования структуры жидкого водорода как среды, состоящей из частиц этого вещества. При температуре тройной точки в структуре водорода обнаруживаются «бозонные лучи», в которых масса частиц, характеризующих бозе-эйнштейновский конденсат, частота колебаний частиц, координационные числа и отношение межмолекулярных расстояний беспредельно возрастают [474]. Сведения о влиянии температуры на структуру и характеристики бозонных лучей водорода на линии насыщения жидкости в литературе отсутствуют.

Целью работы [493] является исследование структуры и условий возникновения и проявлений бозонных лучей в околокритическом состоянии водорода на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля.

8.3.1.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования является водород H_2 (простое вещество) на линии насыщения жидкости при температуре 33.049 K, которая близка к критической температуре (33.145 K) [214].

Особенностью свойств водорода является вращение молекул в конденсированном состоянии [494]. Чтобы выяснить возможность проявления этого отличительного свойства в структуре и особенностях возникновения бозонных лучей водорода при повышении температуры до критической, в работе [493] нами использована методика *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*. Расчёты проводили по формуле (8.1). Значение $d_{13} = 0.0741$ nm использовали в качестве межатомного расстояния [474]. Расстояние $d_2 = 0.44$ nm находили по минимуму функции $Y(z_1)$. Необходимое для этих целей значение z_1 рассчитывали по методике Н.М. Путинцева [29, с. 58-59]. Все расчёты проведены с использованием данных [214] и таблицы [29, с. 59].

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) приведены на рисунках 8.2 и 8.3. На рисунке 8.2 приведены межмолекулярные расстояния (d , nm) в зависимости от координационных чисел $z_0(z)$ для водорода при температуре (33.049 K) в условиях резонанса волн де Бройля при постоянных расстояниях d_{13} и d_2 (d_1, d_2, d_3) и переменном значении d_2 в условиях бозонного луча ($\beta=0.5$). Для сравнения на рисунке 8.2 приведены расстояния (a, c) для твёрдого водорода. На рисунке 8.3 представлены результаты расчётов *методом резонансной*

дифракции и интерференции волн де Бройля при постоянных значениях расстояний d_{13} и d_2 в зависимости от фракции молекул в узлах решетки f_l .

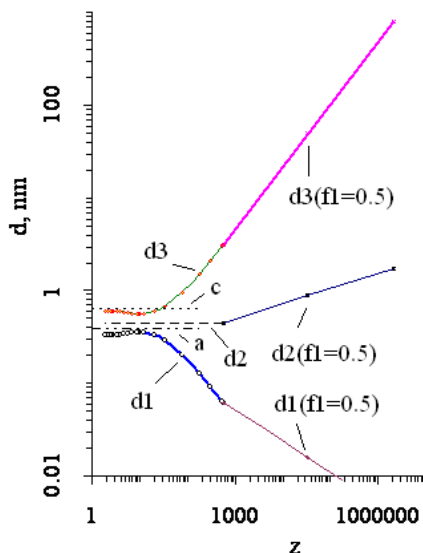


Рис. 8.2. Межмолекулярные расстояния (d , nm) водорода при околокритической температуре (33.049 K) в зависимости от координационных чисел z_0 (z) в сравнении с данными для твёрдого состояния (a , c): d_1 , d_2 , d_3 – соответствуют постоянным значениям расстояний d_2 и d_{13} , а также переменным d_2 – в условиях бозонного луча ($f_l=0.5$).

Из рисунка 8.2 следует, что при постоянных значениях d_{13} и d_2 расстояния d_1 и d_3 в области больших значений величины z_0 (z на рисунке 8.2) существенно различаются. Эти различия, однако, не достигают бесконечных значений. Усиление различий достигается путём повышения расстояния d_2 . Из рисунка 8.3 следует, что значения приведённой массы m_r круто (беспредельно) возрастают лишь при приближении к крайнему значению $f_l \approx 1$.

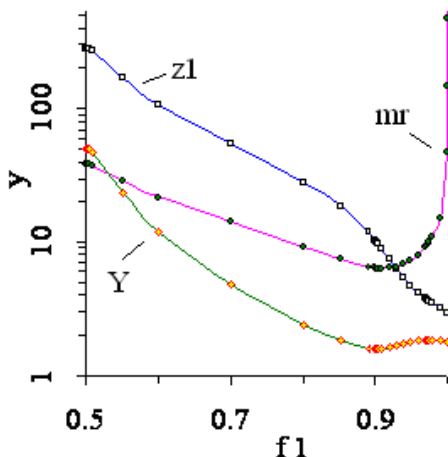


Рис. 8.3. Результаты расчётов (y), полученные в [493] по формуле (8.1) [35] с использованием данных [214] для водорода при окологригической температуре (33.049 K), представленные в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1): m_r – приведённая масса; z_1 – координационные числа молекул в узлах решетки; Y – отношение расстояний d_3/d_1 .

8.3.2.

СТРУКТУРА КРИТИЧЕСКОГО ВОДОРОДА

В условиях минимума $Y(z_1)$ (Y на рисунке 8.3), которое, как отмечалось, наиболее приближено к равновесному состоянию системы, приведённая масса m_r есть 6.3118. Это значение моделируется системой кластеров 7Н и 21 М (М – молекула H_2). Кластеры 7Н, которые содержат атомы (бозоны, Н) или ионы (фермионы, H^+ , H^-), двигаются относительно кластеров 21 М, в которых 21 молекула водорода совершает когерентные движения. Суммарное число атомов такой модельной системы равно 49. В условиях минимума $Y(z_1)$ имеем: $d_3 = 0.55227 \text{ nm}$, $d_1 = 0.35055 \text{ nm}$, $Y = 1.57545$, $f_1 = 0.901935$, $z_1 = 9.979$. Угол $F_1 = 84.9963^\circ$, который в сумме с тетраэдрической характеристикой $(180 - 109.471) / 2 = 35.26^\circ$ даёт значение 120.26° , совпадающее с характеристикой гекса-

гональной решетки, и порог перколяции $P_c = 1/(z_I - 1) = 0.1114$ свидетельствуют о высокой упорядоченности системы, несмотря на критические условия.

В условиях максимума $Y(z_I)$ имеем: $f_I = 0.97253$; $z_I = 3.676285$; $d_3 = 0.59637 \text{ nm}$; $d_I = 0.32463 \text{ nm}$. Угол $F_I = 143.94^\circ$ связан с удвоенной характеристикой пентагональной решетки (72°). Порог перколяции $P_c = 1/(z_I - 1) = 0.37365$ также может быть представлен двумя вариантами (двухмерной и двухмерно-трёхмерной) пентагональной решетки (по таблицам [84, с. 436]). Резонанс решеток характеризует устойчивость системы в условиях максимума функции $Y(z_I)$. В пределе фракции ($f_I \approx 1$) порог перколяции $P_c = 1/(z_I - 1) = 0.47077$ соответствует двухмерной пентагональной решетке, как по координационным числам, так и по табличным данным порогов перколяции.

В случае водорода на участке значений от $f_I = 0.97253$ до $f_I \approx 1$ отсутствует минимум функции $z_I(f_I)$, который обнаруживается в случае кислорода и воды, например [482]. Различие в структуре сравниваемых веществ может быть связано с особенностями вращательных движений молекул. Как отмечалось, в случае водорода вращения молекул сохраняются в твёрдом и жидком состоянии.

8.3.3.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВАРИАЦИЙ ПАРАМЕТРОВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ

К особенностям критического водорода следует отнести также то, что *при постоянных значениях расстояний d_2 и d_{I3} в области фракции $f_I = 0.5$ не обнаруживаются признаки бозонного луча. Признаки существования бозонного луча $f_I = 0.5$ обнаруживаются при вариациях расстояний d_2 и d_{I3} .*

Изменение расстояний d_2 и d_{I3} в случае критического водорода оказывает разноплановое и разнонаправленное действие на характеристики бозонного луча ($f_I = 0.5$). Когда геометрическое среднее межмолекулярных расстояний имеет постоянное значение ($d_2 = \text{const}$), при каждом уменьшении межатомного расстояния (d_{I3}) в 2 раза приведённая масса m , *возрастает* в 16 раз, межмолекулярное расстояние d_3 – в 8 раз, а координационные числа (z_0, z_I, z_2) и величина отношения межмолекулярных расстояний (Y) – в 64 раза.

В случае $d_{13} = \text{const}$ в бозонном луче ($f_l = 0.5$) критического водорода при каждом увеличении геометрического среднего межмолекулярных расстояний (d_2) в 2 раза приведённая масса m_r возрастает в 8 раз, расстояние d_3 – в 16 раз, координационные числа (z_0, z_1, z_2) и отношение межмолекулярных расстояний (Y) – в 64 раза (см. рис. 8.1).

В случае фракции ($f_l = 1$), так же как и в случае ($f_l = 0.5$), вариации расстояний d_2 и d_{13} водорода оказывают разноплановое и разнонаправленное действие на характеристики бозонного луча, однако *эффект* этих вариаций *контрастно низок*. При $d_2 = \text{const}$ в бозонном луче ($f_l = 1$) критического водорода при каждом уменьшении межатомного расстояния (d_{13}) в 2 раза приведённая масса m_r практически не изменяется, межмолекулярное расстояние d_3 возрастает, а d_1 уменьшается в 1.26 раз, отношение Y увеличивается в 1.59 раз, координационные числа (z_0, z_1, z_2) возрастают в 1.95 раз. В случае $d_{13} = \text{const}$ при каждом увеличении расстояния (d_2) в 2 раза приведённая масса m_r уменьшается в 1.45 раз, межмолекулярные расстояния d_3 и d_1 возрастают: первое из них – в 2.52 раза, а второе (d_1) и отношение Y – в 1.26 раза, координационные числа (z_0, z_1, z_2) возрастают в 1.95 раз.

Таким образом, в предельных значениях фракции f_l (0.5 и 1.0) при исследовании структуры и свойств водорода в критическом состоянии методом РДИВДБ, предложенным автором, путём вариаций некоторых параметров структуры удаётся обнаружить проявление бозонных лучей, которые по свойствам (вариабельность координационных чисел (энергии) и межмолекулярных расстояний) относятся к аномальным явлениям.

8.4.

БОЗОННЫЕ ЛУЧИ В СТРУКТУРЕ ТВЁРДОГО ДЕЙТЕРИЯ

Структура и свойства внутренней среды организма существенным образом обусловлены свойствами и характером движений атомов и ионов водорода, имеющего наибольшую долю в составе живого организма [35; 474; 482; 485; 486; 493]. Вода, в которой атомы протия (H) замещены более тяжёлым изотопом дейтерия (D), не утоляет жажду, токсична. Это может быть основанием для моделирования структуры

твёрдого дейтерия и сравнения полученных результатов с характеристиками протия, в структуре которого обнаруживаются «бозонные лучи» [474; 493].

8.4.1.

МЕТОДИКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТВЁРДОГО ДЕЙТЕРИЯ

В работе [440] *методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* (РДИВДБ) нами исследована структура твёрдого дейтерия D_2 (простое вещество) при температуре 5 K в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1). Особенностью свойств изотопов водорода является *вращение молекул* в конденсированном состоянии. Рассмотрим, какие особенности структуры, условия возникновения и проявлений бозонных лучей в твёрдом состоянии дейтерия обнаруживаются на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля.

Напомним читателям, что методика *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* [436; 440; 474] основана на уравнении (8.1) [35]. Для реализации методики РДИВДБ в данной работе $d_{13} = 0.07416\text{ nm}$ использовали в качестве межатомного расстояния, как и в случае [474; 493]. Расстояние $d_2 = 0.4604727\text{ nm}$, которое находили как геометрическое среднее межмолекулярных расстояний a и c , и скорость звука рассчитывали по данным работы [479].

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) с использованием данных работы [479] приведены на рисунках 8.4 – 8.6. На рисунке 8.4 приведены межмолекулярные расстояния (d , nm) в зависимости от координационных чисел z_0 (z) для твёрдого дейтерия при температуре 5 K в условиях *резонанса волн де Бройля* при постоянных расстояниях d_{13} и d_2 (d_1 , d_2 , d_3) и переменном значении d_2 в условиях бозонного луча ($f_1 = 0.5$). Для сравнения на рисунке 8.4 приведены результаты расчётов (d_{1m} ; d_{3m}), полученные в данной работе при постоянном значении приведённой массы $m_r = 2.127$ (в атомных единицах массы) и соответственно *постоянной частоте волн де Бройля*, а также расстояния (a , c) для твёрдого дейтерия по данным работы [479] (κ).

На рисунках 8.5 и 8.6 представлены координационные числа (z_0 , z_1 , z_2), приведённая масса (m_r), отношение расстояний d_3/d_1 (Y) и производные $d \ln z_1 / d f_1$ (рис. 8.6), полученные *методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* при постоянных значениях расстояний d_{13} и d_2 в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1).

Вариации значений m_r и других величин при фракции $f_l = 0.5$ (рис. 8.5) связаны с изменением расстояний d_{l3} и d_2 .

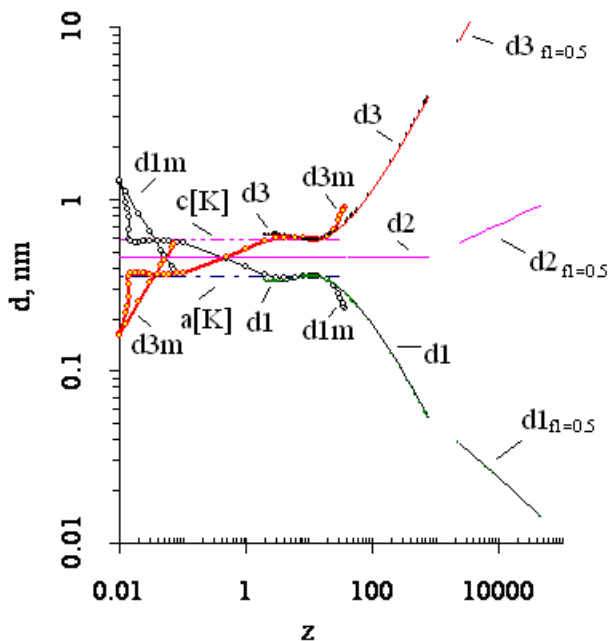


Рис. 8.4. Межмолекулярные расстояния (d , nm) твёрдого дейтерия при температуре 5 K (d_1 , d_2 , d_3 – расчёт при постоянных значениях d_2 и d_{l3} ; $d_{f_l=0.5}$ – в условиях бозонного луча $f_l=0.5$ при переменных d_2 ; d_{1m} , d_{3m} – при постоянном значении приведённой массы m_r ; a_K , c_K – по [479]) в зависимости от координационных чисел z_0 (z)

Для варианта расчёта расстояний (m) приведены данные для всего диапазона значений координационных чисел z_0 (z на рисунке 8.4). Как отмечалось, постоянству значений (m) в (8.1) соответствует постоянное значение частоты волн де Бройля. Из рисунка 8.4 следует, что в этом случае значения z_0 могут быть в диапазоне от 0.01 до 36.8. В зависимости от значений z_0 расстояния d_{1m} и d_{3m} меняются местами, однако как в области $z_0 > 1$, так и при $z_0 < 1$ обнаруживаются совпадения с параметрами кристаллической решетки твёрдой фазы дейтерия (a_K ,

c_K), представленными по данным работы [479]. Существенно, что минимум отношения (d_{3m}/d_{1m}) совпадает со значением 1.633, когда координационное число молекул в решетке z_1 достигает значения 12 (при фракции $f_1 = 0.89868$), тогда как координационное число молекул первой координационной сферы ($z_0 = 12.24$) на 2% превышает значение 12.

Сравнивая рисунки 8.1, 8.4 и 8.10, в случае жидкого водорода H_2 , твёрдого дейтерия D_2 и азота N_2 в твёрдом и жидком состоянии можно отметить *общие закономерности* в функциях $d_{3m}(z)$ и $d_{1m}(z)$, которые определяются при постоянной частоте волн де Бройля. К числу общих характеристик следует отнести, например, обмен местами d_{3m} и d_{1m} и совпадение расстояний d_{3m} и d_{1m} с параметрами твёрдых фаз (a , c).

8.4.2.

ОСОБЕННОСТИ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ ТВЁРДОГО ДЕЙТЕРИЯ

К особенностям твёрдого дейтерия следует отнести то, что *при постоянных значениях расстояний d_2 и d_{13} в области фракции $f_1 = 0.5$ не обнаруживаются признаки бозонного луча. Признаки существования бозонного луча $f_1 = 0.5$ обнаруживаются при вариациях расстояний d_2 и d_{13}* . Так, например, при постоянных значениях d_{13} и d_2 межмолекулярные расстояния d_1 и d_3 в области больших значений величины z_0 существенно различаются (рис. 8.4). Эти различия, однако, как и в случае критического водорода, не достигают бесконечных значений. Усиление различий достигается путём повышения расстояния d_2 ($d_2 \uparrow_{f_1=0.5}$ на рисунке 8.4). При этом изменяются и другие характеристики структуры твёрдого дейтерия. При *каждом увеличении геометрического среднего межмолекулярных расстояний (d_2) в 2 раза* расстояние d_1 уменьшается в 4 раза, d_3 *возрастает* в 16 раз, приведённая масса m_r – в 8 раз, координационные числа (z_0 , z_1 , z_2) и отношение межмолекулярных расстояний (Y) – в 64 раза. Таким образом, полученные результаты в случае твёрдого дейтерия при температуре 5 K *полностью совпадают* с таковыми для критического водорода H_2 [493].

8.4.3.

ПРОЯВЛЕНИЕ БОЗОН-ФЕРМИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИКАХ СТРУКТУРЫ ТВЁРДОГО ДЕЙТЕРИЯ

Следует отметить, что гексагональная плотноупакованная структура характеризуется порогом перколяции $p_c = 0.124 \pm 0.005$ [84,

с. 436], для получения которого требуется координационное число в пределах значений от 8.75 до 9.4. В этот диапазон попадает число $z_I = 9.0154$, которому соответствует значение функции $Y = 1.633$, полученное *методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* в условиях постоянства расстояний d_{I3} и d_2 .

В случае *метода резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* в условиях постоянства расстояний d_{I3} и d_2 диапазон возможных значений координационных чисел находится в области значений больше 1. Например, в случае z_0 достигаются значения от $z_0 = 1.99786$ (при фракции $f_I = 1$) до $z_0 = 717.267$ (при фракции $f_I = 0.5$). Дальнейшее увеличение z_0 достигается изменением расстояний d_{I3} и d_2 , причём наибольшие вариации координационных чисел z_0 соответствуют фракции $f_I = 0.5$.

Фракция молекул в узлах решетки (f_I) используется в качестве аргумента на рисунке 8.5. По мере увеличения фракции f_I от 0.5 до 1 координационные числа z_2 уменьшаются до 1, тогда как процесс уменьшения значений z_I (до $z_I \approx 3$) нарушается образованием максимума функции $z_I(f_I)$ при $f_I = 0.5014$. Подобный максимум функции $z_I(f_I)$ обнаруживается в случае против H_2 в критическом состоянии [493], а также в сверхкритическом состоянии H_2O воды при фракции $f_I = 0.507$ [486]. В последнем случае присутствие максимума связывается с особенностями бозон-фермионных равновесий, усложнёнными диссоциацией молекул H_2O на ионы. Диссоциация приводит к низким значениям приведённой массы (3.57) и более сложному виду функции $z_I(f_I)$ в области непосредственной близости к фракции $f_I = 0.5$ [486].

Бозон-фермионные равновесия проявляются и в функции $z_I(f_I)$ твёрдого дейтерия. Функция $z_I(f_I)$ достигает максимума при $f_I = 0.5014$. При этом приведённая масса ($m_r = 14.4618644$) моделируется системой (8 D; 280 D; 280 D; 280 D; 562 D; 563 D), в которой преобладают бозонные свойства, поскольку содержится лишь один кластер с нечётным числом атомов дейтерия, имеет массу 14.4618657, которая практически совпадает с искомым значением приведённой массы.

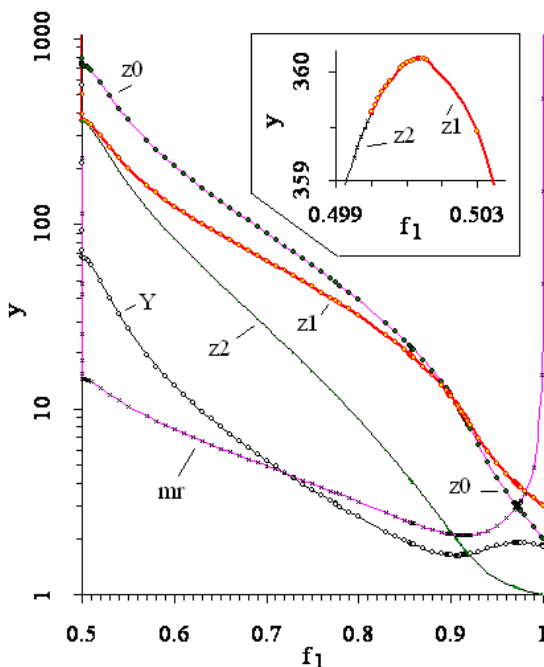


Рис. 8.5. Результаты расчётов (y) по формуле (8.1) для твёрдого дейтерия D_2 при температуре 5 K в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1), полученные нами при постоянных расстояниях d_2 и d_{13} с использованием данных [479]: z_0 , z_1 , z_2 – координационные числа молекул первой координационной сферы молекул в узлах решетки и междоузлиях; m_r – приведённая масса; Y – отношение расстояний d_3/d_1 .

При изменении фракции f_1 значения координационного числа z_1 уменьшаются (например, от $z_1 = 360.13$ при $f_1 = 0.5014$ до $z_1 = 359.63$ при $f_1 = 0.5$), что можно объяснить некоторым увеличением фермионного вклада в интерференцию частиц системы. При фракции $f_1 = 0.5$ приведённая масса (14.47174) моделируется системой, которая содержит один кластер с чётным числом атомов дейтерия (8 D) и два кластера с нечётным числом атомов (8 D; 35 D; 35 D). В такой системе фермионы вносят заметный вклад в интерференцию частиц.

В случае твёрдого дейтерия, как и в случае критического водорода H_2 [493], на участке значений от $f_1 = 0.97$ до $f_1 \approx 1$ *отсутствует минимум функции $z_1(f_1)$* , который обнаруживается в случае азота, кислорода и воды [482; 485; 486]. Различие в структуре сравниваемых веществ может быть связано с особенностями вращательных движений молекул. Как отмечалось, в случае изотопов водорода вращение молекул сохраняется в твёрдом и жидком состоянии.

Функция приведённой массы $m_r(f_1)$ имеет минимальные значения (2.0769) в области фракции $f_1 = 0.9$. При приближении f_1 к крайнему значению $f_1 \approx 1$ функция $m_r(f_1)$ круто (беспредельно) возрастает. В области фракции $f_1 = 1$ по таким параметрам, как *приведённая масса m_r и частота волн де Бройля* обнаруживаются признаки *бозонного луча*. Так, при фракциях $f_1 = 0.999999$; $f_2 = 10^{-6}$ имеем $m_r = 474$ и частота 62078 см^{-1} . Приближение фракций к крайним значениям ($f_1 = 1$ и $f_2 = 0$) приводит к резкому увеличению приведённой массы и частоты колебаний частиц. Например, при $f_2 = 10^{-7}$ имеем $m_r = 1382$ и частоту 180979 см^{-1} . В то время как межмолекулярные расстояния ($d_1 = 0.34168 \text{ nm}$; $d_2 = 0.62057 \text{ nm}$) и координационные числа ($z_0 = 2$; $z_1 = 3$; $z_2 = 1$) находятся на уровне значений твёрдой фазы дейтерия. В области $f_1 = 1$ порог перколяции ($p_c(z_1) = 0.50053$) соответствует порогу перколяции по узлам *двухмерной треугольной решетки*. При переходе фракции от $f_2 = 10^{-7}$ к $f_2 = 10^{-8}$ приведённая масса m_r (4772.5) продолжает возрастать, а координационное число z_1 (2.99786) продолжает уменьшаться.

Максимуму функции $Y(f_1)$ (1.8871) соответствуют $f_1 = 0.9741$; $d_3 = 0.63257 \text{ nm}$; $d_1 = 0.3352 \text{ nm}$ и координационные числа $z_0 = 2.8976$; $z_1 = 3.8225$; $z_2 = 1.0751$, из которых z_1 располагается близко к справочному значению 4. Найденный по значению z_1 порог перколяции $p_c(z_1) = 0.3543$ моделируется (по таблицам [84, с. 436]) как среднее порогов перколяции треугольной и квадратной двухмерных решеток со средним значением координационных чисел $z = 5$. В то же время $p_c(z_1)$ можно представить в виде среднего порогов перколяции двухмерной треугольной и тетраэдрической трёхмерной решеток со средним значением координационных чисел $z = 5$. Таким образом, в области максимума функции $Y(f_1)$ *дважды проявляются характеристики пентагональной упаковки*, обнаруживается *резонанс* двухмерно-двухмерной и двухмерно-трёхмерной решеток, что согласуется с угловой характеристикой ($F_1 = 144.3^\circ \approx 2 \cdot 72^\circ$) и результатами анализа структуры водорода H_2 [493].

8.4.4.

ОБНАРУЖЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ В ТВЁРДОМ ДЕЙТЕРИИ МЕТОДОМ РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

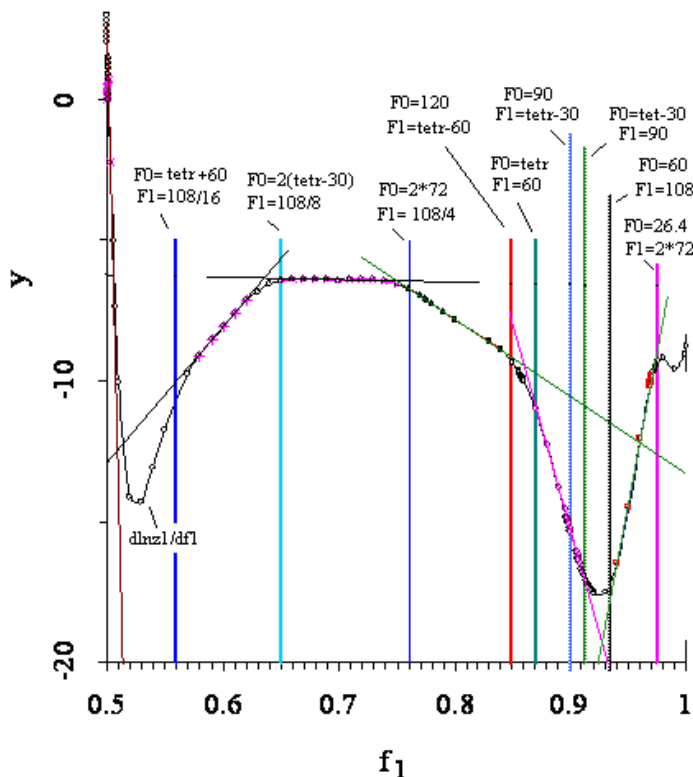


Рис. 8.6. Производная $d\ln z_1/df_1$ (y) твёрдого дейтерия, полученная по полиномиальному представлению функции $z_1(f_1)$: выделены линейные участки, которым соответствуют коэффициенты корреляции от 0.99 до 0.999; вертикальными линиями обозначены положения углов F_0 и F_1 , значения которых связаны с тетраэдрическим углом ($tetr$, 109.471°) и характеристиками гексагональной (120° ; 60°) и пентагональной (72° ; 108°) решеток.

На рисунке 8.6 в зависимости от фракции f_1 представлены значения производной $d\ln z_1/df_1$, которые получены в данной работе дифференцированием полиномиального представления функции $z_1(f_1)$.

Из рисунка 8.6 следует, что кривая $d\ln z_1/df_1(f_1)$ может быть представлена в виде ломаной линии, линейные участки которой имеют высокие коэффициенты корреляции (от 0.99 до 0.999). Изломы и линейные участки функции $d\ln z_1/df_1(f_1)$ могут быть «привязаны» к угловым характеристикам структуры твёрдого дейтерия, представленным на рисунке 8.6 вертикальными линиями.

Таким образом, предложенный автором метод *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* использовали для исследования структуры и свойств дейтерия в твёрдом состоянии. Обнаружено, что кривая зависимости производной $d\ln z_1/df_1$ от фракции молекул в решетке f_1 , полученная в данной работе дифференцированием полиномиального представления функции $z_1(f_1)$, имеет вид ломаной линии. В предельных значениях фракции f_1 (0.5 и 1.0) при вариациях некоторых параметров структуры проявляются бозонные лучи, которые по свойствам (вариабельность межмолекулярных расстояний и координационных чисел) относятся к аномальным явлениям.

Как и в случае водорода H_2 , в условиях бозонного луча ($f_1 = 0.5$), в отличие от такового при $f_1 = 1$, двукратное изменение одного из параметров структуры дейтерия сопровождается увеличением координационных чисел и отношения межмолекулярных расстояний в 64 раза. Высокая вариабельность расстояний может быть признаком сверхтекучести.

8.5.

БОЗОННЫЕ ЛУЧИ КАК ФАКТОР СВЕРХТЕКУЧЕСТИ ГЕЛИЯ

При исследовании структуры водорода, воды и кислорода [474; 482] методом *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* [474] удаётся обнаружить бозонные лучи (беспредельные бозонные пики), в которых масса частиц, характеризующих бозе-эйнштейновский конденсат (БЭК), частота колебаний частиц, координационные числа и отношение межмолекулярных расстояний беспредельно возрастают [474; 482]. Межмолекулярные расстояния в структуре лучей могут превышать 1000 нм, что можно рассматривать как признак проявления сверхтекучести. В связи с этим представляет интерес исследовать методом *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*

[474] структуру гелия, сверхтекучесть которого обнаружена экспериментально [431]. Сверхтекучесть связывают с бозе-эйнштейновским конденсатом, который при использовании формул (6.1) – (6.4) проявляется не только в случае гелия, но и в других жидкостях вплоть до сверхкритических температур [438; 441]. Доля БЭК в случае гелия возрастает до 1 по мере уменьшения температуры от точки фазового перехода второго рода (2.172 K) до 0 K.

Исследование структуры гелия имеет значение для расширения области применения методики *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*, поскольку можно использовать данные, приведённые в работе [233], в которой имеется информация по разнообразным веществам, для исследования которых могут быть полезными результаты и навыки, полученные при моделировании свойств гелия.

С учётом вышеизложенного можно сформулировать цель работы как исследование структуры и проявлений бозонных лучей в свойствах жидкого состояния гелия на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля.

8.5.1.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ МОДЕЛИРОВАНИЯ СВОЙСТВ ГЕЛИЯ

Объектом исследования является гелий He (простое вещество) на линии насыщения жидкости при температуре 2.25 K, при которой имеются результаты исследования структуры гелия (межмолекулярное расстояние $r = 0.37$ нм и число ближайших соседей $n_1 = 8.6$ [233, с. 160]). Используем эти данные в уравнении (8.1) и методике *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*.

Поскольку структура, соответствующая минимуму функции $Y(z_1)$ при постоянных значениях d_2 и d_{14} , наиболее приближена к равновесному состоянию системы [474; 482], в данном случае в качестве точки отсчёта использовали данные [233, с. 160]. Значение z_1 взято равным числу ближайших соседей $n_1 = 8.6$; расстояние d_1 взято равным $r = 0.37$ нм. При этих условиях методом последовательных приближений по (8.1) нашли минимум функции $Y(z_1)$ и соответственно расстояния d_2 (0.42746848 nm) и d_{14} (0.10353059 nm), используя которые в качестве постоянных значений исследовали структуру гелия в зависимости от фракции частиц в узлах решетки f_1 . Все расчёты проведены с использованием данных [214].

8.5.2.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ ГЕЛИЯ

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) приведены на рисунках 8.7 и 8.8. На рисунке 8.7 приведены межмолекулярные расстояния d_1 и d_3 (d , nm) в зависимости от координационных чисел z_0 (z). Вертикальными линиями показано расположение значений фракции f_1 и координационного числа $z_1 = 8.6$. На рисунке 8.8 в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1) представлены значения величины Y , приведённая масса m_r и координационные числа z_0 , z_1 , z_2 (y). В области минимума функции $z_1(f_1)$ указаны значения m_r (в атомных единицах массы).

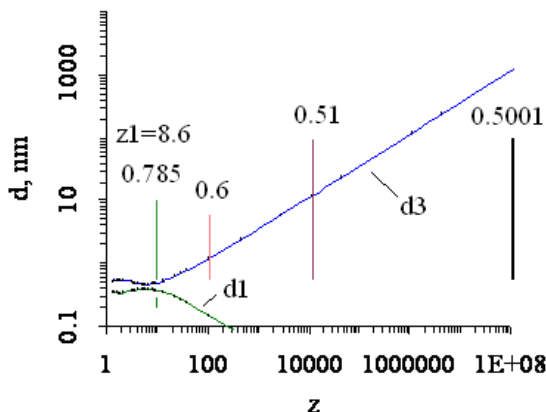


Рис. 8.7. Межмолекулярные расстояния (d , nm) и координационные числа z_0 (z) жидкого гелия при температуре (2.25 K) по (8.1), полученные методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля при постоянных значениях расстояний d_2 и d_{14} (d_1 , d_3): вертикали соответствуют значениям фракции f_1 и расположению координационного числа $z_1 = 8.6$ (по [233, с. 160]).

Из приведённых на рисунках 8.7 и 8.8 данных следует, что по методике резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля [474] удаётся получить обширную информацию в дополнение к имеющимся данным [233] по структуре исследуемой системы.

В точке «начала отсчёта» (вертикаль $z_1 = 8.6$; $f_1 = 0.785$) имеем: $z_0 = 9.683$; $z_2 = 3.083$; $d_3 = 0.4768 \text{ nm}$; $d_1 = 0.37 \text{ nm}$; $Y = 1.28866$; $m_r = 8.4788$. Порог перколяции $P_c = 0.1316$, найденный по $z_1 = 8.6$, наиболее близок к характеристикам высокоупорядоченных систем, например гексагональной плотной (0.124 ± 0.005 , по таблицам [84, с. 436]). Гексагональная плотная упаковка проявляется также в угловой характеристике решетки ($F_1 = 60.6^\circ$).

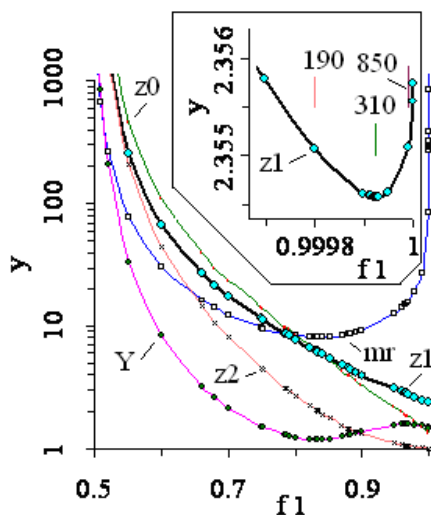


Рис. 8.8. Результаты расчётов (y), полученные в данном исследовании по формуле (8.1) с использованием данных [214] для гелия при температуре 2.25 К, представленные в зависимости от фракции молекул в узлах решетки (f_1): z_0 , z_1 , z_2 – координационные числа молекул первой координационной сферы, в узлах решетки и междоузлиях соответственно; Y – отношение расстояний d_3/d_1 ; в области минимума функции $z_1(f_1)$ указаны значения приведённой массы m_r (в атомных единицах массы).

В области координационных чисел $z < 10$ функция $d_I(z)$ имеет волнообразный вид, совпадающий с таковыми других систем [474], достигает максимума (0.3848 нм) и минимума (0.3352 нм), однако среднее значение рассматриваемой функции остаётся близким к исходному значению (0.37 нм).

Отметим, что $d_I = 0.37$ нм повторяется при значении $z_I = 4.44085$ с порогом перколяции (0.2906), соответствующим среднему характеристическим двухмерной треугольной (0.341 ± 0.011) и трёхмерной простой кубической (0.254 ± 0.013) решеток. В этом случае близким к 60° оказывается угол F_0 (59.52°).

Две позиции $d_I = 0.37$ нм разделяют минимум функции $Y(z_I)$ при $z_I = 6.14$; $d_3 = 0.45847$ нм и $f_I = 0.8322$ (рис. 8.8). Минимуму функции $Y(z_I)$ соответствует угловая характеристика решетки $F_I = 79.47^\circ$, равная разности тетраэдрического угла (109.471°) и 30° , а также порог перколяции (0.1946) по узлам трёхмерной гексагональной и кубической гранецентрированной решеток (0.20, по таблицам [84, с. 436]).

В условиях максимума функции $Y(z_I)$ при $z_I = 2.847$; $d_3 = 0.5263$ нм и $f_I = 0.9651$ структура гелия характеризуется как двухмерный «пентагон».

Угол $F_I = 144.0^\circ$ совпадает с удвоенной угловой характеристикой пентагональной решетки (72°), а порог перколяции (0.541) совпадает со средними характеристиками ($z = 5$; $P_c = 0.545$) перколяции по узлам квадратной ($z = 4$; $P_c = 0.59$) и треугольной ($z = 6$; $P_c = 0.5$) двухмерных решеток.

Особенно важно, что на участке значений от $f_I = 0.9998$ до $f_I \approx 1$ (рис. 8.8) *имеется минимум функции $z_I(f_I)$* , который обнаруживается в случае азота, кислорода и воды, например [482; 485; 486], но отсутствует в случае функции $z_I(f_I)$ против H_2 и дейтерия D_2 [493]. Как отмечалось, отсутствие минимума функции $z_I(f_I)$ в случае изотопов водорода нами связывается с вращением молекул H_2 и D_2 , которое не прекращается даже в структуре твёрдого состояния этих веществ [479; 495]. Обнаружение минимума функции $z_I(f_I)$ в случае гелия даёт *однозначный ответ* на вопрос *влияния вращения частиц* исследуемой системы на вид функции $z_I(f_I)$ в области фракций f_I , прилегающих к значению 1, поскольку вращательные движения молекул в случае гелия отсутствуют из-за одноатомного строения.

8.5.3.

МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ВАРИАЦИИ РАССТОЯНИЙ В БОЗОННЫХ ЛУЧАХ КАК ПРИЗНАК СВЕРХТЕКУЧЕСТИ ГЕЛИЯ

Из рисунка 8.8 следует, что функция приведённой массы $m_r(f_l)$ имеет U -образный вид. В области минимума $m_r(f_l)$, который практически совпадает с минимумом функции $Y(f_l)$, значение $m_r(7.9821)$ оказывается меньше удвоенной массы атома гелия (8.005204), тогда как при приближении к границам области существования фракции частиц в узлах решетки f_l (0.5; 1.0) функция $m_r(f_l)$ стремится к беспрельдно большим значениям. Поскольку атомы гелия (He^4) являются бозонами, то по функции $m_r(f_l)$ структура гелия при исследуемых условиях в области $f_l = 0.5$ и $f_l = 1.0$ классифицируется как *бозонный луч* [482].

К особенностям структуры гелия следует отнести также то, что при *постоянных* значениях расстояний d_2 и d_{14} в области фракции $f_l = 0.5$ обнаруживаются *признаки бозонного луча* по функции $d_3(f_l)$. Признаки существования бозонного луча $f_l = 0.5$ обнаруживаются при *вариациях фракции* f_l в области, прилегающей к значению $f_l = 0.5$.

Координационное число $z_l = 8.6$ располагается в области значений, где по мере дальнейшего повышения z расстояние d_3 практически линейно возрастает. Однако в рассматриваемой области как расстояние d_3 , так и координационные числа зависят от фракции f_l , которые при приближении f_l к значению 0.5 практически неограниченно возрастают. Так, при $f_l = 0.5001$ расстояние d_3 достигает значения 1211 nm. При каждом добавлении одного нуля в значении фракции ($f_l = 0.5001$, например) между цифрами 5 и 1 расстояние d_3 возрастает на порядок. При фракции $f_l = 0.5071$ расстояние d_3 достигает 12 см, которое находится в области макроскопических размеров. Таким образом, повышение фракции от $f_l = 0.7850$ до $f_l = 0.5061 \div 0.5071$ сопровождается переходом межмолекулярного микроскопического размера (0.4768 нм) в область макроскопических расстояний, достаточных для преодоления размеров реального химического сосуда. Следовательно, обнаруженная в данном исследовании *вариабельность* межмолекулярных расстояний является одним из *критериев сверхтекучести* гелия.

Предложенный автором метод *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* [474] использовали для исследования структуры и свойств гелия при температуре 2.25 K. В области предельных значений фракции частиц в узлах решетки f_l (0.5 и 1.0) проявляются бозонные лучи (беспрельдные бозонные пики). В структуре луча ($f_l = 0.5$)

при вариациях фракции f_l обнаруживается переход микроскопических межмолекулярных расстояний в макроскопические. В условиях бозонного луча ($f_l = 0.5$), в отличие от такового при $f_l = 1$, уменьшение f_l от 0.51 до $0.50_{\pm 1} \div 0.50_{\mp 1}$ приводит к переходу микроскопических межмолекулярных расстояний гелия (12 нм) в область макроскопических (12 см), достаточных для преодоления размеров реального сосуда. Обнаруженная высокая вариабельность межмолекулярных расстояний может рассматриваться как критерий сверхтекучести гелия и проявлений бозе-эйнштейновской конденсации в формировании структуры гелия.

8.6. БОЗОННЫЕ ЛУЧИ В СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Бозон-фермионные равновесия успешно применены для интерпретации экстремумов температурной зависимости изохорной и изобарной теплоёмкостей этана [197; 198], составляющей конфигурационной теплоёмкости H_2O и D_2O [35]. На основании уравнения (8.1) и методики РДИВДБ в жидком состоянии водорода и воды [474] удалось обнаружить бозонный пик со свойствами неограниченного возрастания массы частиц, координационных чисел и частоты колебаний частиц. Изложенные факты использовали в качестве обоснования дальнейшего моделирования проявления бозон-фермионных равновесий, например в многообразии компонентов и свойств внутренней среды живого организма, и при выборе цели работы [482] – исследование проявления бозон-фермионных равновесий в жидком состоянии кислорода (и воды) на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля.

8.6.1. КИСЛОРОД ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ КАК ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами исследования [482] является кислород (и H_2O) в жидком состоянии при температуре тройной точки (54.361 K). Выбор кислорода связан с особенностью строения молекулы (одинарная ковалентная связь между атомами и наличие по одному «неспаренному» электрону у каждого атома). Неспаренные электроны располагаются

таким образом, что придают газообразной молекуле магнитные свойства. Молекула O_2 является бозоном. В условиях, когда имеется возможность образования незамкнутых соединений кислорода, содержащих нечётное число атомов, один электрон может остаться неспаренным. Такие соединения кислорода являются фермионами.

Используем уравнение (8.1) и метод резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля. В качестве объекта исследования используем жидкость, в которой содержатся частицы с характеристиками газообразных молекул (кинетический диаметр, межатомное расстояние). В качестве постоянных величин принимали расстояния d_2 и d_{14} . В случае кислорода использовали значения $d_2 = 0.548564 \text{ nm}$, $d_{14} = 0.10274 \text{ nm}$.

8.6.2.

ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Некоторые из полученных результатов расчётов (координационные числа $z_l(f_l)$ и $z_o(f_l)$ и приведённая масса $m_r(f_l)$) по формуле (8.1) с использованием данных работы [214] приведены на рисунке 8.9 в зависимости от фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_l).

В области минимумов функций $z_l(f_l)$ и $z_o(f_l)$ указано расположение массы некоторых кластеров кислорода. Значения приведённой массы m_r круто (беспредельно) возрастают при приближении к крайним значениям f_l (0.5 и 1). Подобные подъёмы называются бозонными пиками [474]. Беспредельный пик классифицируется как «бозонный луч».

Из рисунка 8.9 следует, что в случае массы m_r имеются два луча (при $f_l = 0.5$ и $f_l = 1$). Минимальному значению m_r (1.4567, в атомных единицах массы) соответствуют $f_l = 0.8823$; $z_o = 9.000$; $z_l = 8.9409$. В случае первого луча ($f_l = 0.5$) имеется равенство доли молекул в узлах решетки и в междоузлиях, тогда как при $f_l = 1$ в междоузлиях молекулы отсутствуют. При $f_l = 0.5$ значению $m_r = 30477$ (952 молекул O_2), например, соответствуют $z_o = 56136188$; $z_l = 28086120$; $z_2 = 28050070$; $d_3 = 904.63 \text{ nm}$; $d_l = 0.000333 \text{ nm}$. В случае второго луча при $m_r = 30477$ имеем $f_l \approx 1$; $z_o = 1.946878$; $z_l = 2.94694$; $z_2 \approx 1$; $d_3 = 0.73397 \text{ nm}$; $d_l = 0.40999 \text{ nm}$.

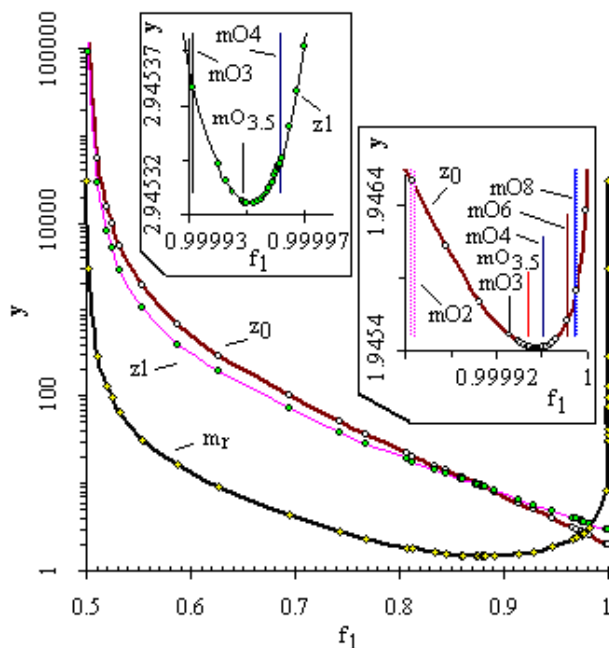


Рис. 8.9. Результаты расчётов (y), полученные в работе [482] по формуле (8.1) с использованием данных [214] для кислорода (с характеристиками газообразных молекул) при 54.361 K, представленные в зависимости от фракции (доли) молекул в решетке (f_1): m_r – приведённая масса; z_0 , z_1 – координационные числа молекул первой координационной сферы и в узлах решетки; на вкладках указано расположение массы некоторых кластеров для функций $z_1(f_1)$ и $z_0(f_1)$.

8.6.3.

БОЗОН-ФЕРМИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И n -МЕРЫ ЕФИМОВА В СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

Значения координационных чисел первой координационной сферы молекул (z_0) и в узлах решетки (z_1), а также в междоузлиях (z_2 , на рисунке 8.9 не показаны) претерпевают гигантское уменьшение по

мере повышения значений фракции f_I . Лишь в непосредственной близости к $f_I = 1$ наблюдается подъём значений z_0 и z_I , который представлен на вкладках рисунка. Минимумы функций $z_I(f_I)$ и $z_0(f_I)$ располагаются при разных значениях фракции f_I . Минимуму функции $z_I(f_I)$ практически строго соответствует масса кластера с 3.5 атомов кислорода. Такой кластер относится к классу фермионов. Он моделируется, например, системой из двух нечётных кластеров O_7 (система $(O_6; O_8)$), даёт число атомов кислорода $3.4286 < 3.5$ [197; 198]. В связи с этим минимумы функций $z_I(f_I)$ и $z_0(f_I)$ классифицируются как фермионные, а «крылья» – как бозонные пики. Таким образом, функции $z_I(f_I)$ и $z_0(f_I)$ связаны с бозон-фермионным равновесием. Как неоднократно отмечалось, минимум функции $z_I(f_I)$ проявляется лишь в системах, в которых отсутствует вращение молекул в области фракций, прилегающих к значению $f_I = 1$.

8.6.4.

ТРЁХМЕРНЫЕ И ДВУХМЕРНЫЕ РЕШЕТКИ В СТРУКТУРЕ ЖИДКОГО КИСЛОРОДА

В случае кислорода минимуму функции $z_I(f_I)$ соответствует порог перколяции $P_c = 0.5141$, который совпадает со средним значением (0.5165 ± 0.0155) порогов перколяции по связям прямоугольной (0.393) и гексагональной (0.640) *двухмерных* решеток. Расстояния $d_3 = 0.73446 \text{ nm}$; $d_I = 0.409719 \text{ nm}$ и их отношение $Y = 1.7926$ отличаются от таковых в условиях максимума функции $Y(z_I)$ ($d_3 = 0.74901 \text{ nm}$; $d_I = 0.401761 \text{ nm}$; $Y = 1.8643$ при $z_I = 3.6826$) и минимума функции $Y(z_I)$ ($d_3 = 0.66010 \text{ nm}$; $d_I = 0.455877 \text{ nm}$; $Y = 1.4571$ при $z_I = 9.1008$). Порог перколяции при $z_I = 9.1008$ ($P_c = 0.12344$) относится к гексагональной плотной упаковке ($P_c = 0.124 \pm 0.005$).

Порог перколяции ($P_c = 0.372773$), соответствующий максимуму функции $Y(z_I)$, попадает в диапазон среднего значения двухмерных решеток (треугольной) и (прямоугольной) ($P_c = 0.367 \pm 0.012$) или *двухмерной* (треугольной) и *трёхмерной* (тетраэдрической) решеток ($P_c = 0.3655 \pm 0.011$). Второе объяснение имеет обоснование, поскольку значение z_I , соответствующее максимуму функции $Y(z_I)$, занимает промежуточное положение относительно минимума $Y(z_I)$, порог перколяции которого типичен для трёхмерной решетки, и минимума функции $z_I(f_I)$, порог перколяции которого типичен для двухмерной решетки. Многообразие вариантов реализации характеризует рассматриваемое состояние системы (максимум функции $Y(z_I)$) как *вариабельное*.

Из проведённого анализа порогов перколяции следует, что по мере уменьшения координационного числа молекул в узлах решетки от $z_I = 9.1$ до $z_I = 2.945325$ в структуре жидкого кислорода наблюдается постепенный переход трёхмерной решетки в двухмерную.

Отметим, что найденные в данной работе межмолекулярные расстояния в жидком состоянии кислорода ($d_3 = 0.749 \text{ nm}$; $d_I = 0.402 \text{ nm}$) совпадают с результатом, полученным методом молекулярной динамики, для случая «цепеподобной» ориентации соседних молекул [490].

Таким образом, предложенный автором метод *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*, распространяющихся со скоростью звука, использовали для исследования свойств жидкого кислорода в условиях тройной точки. Обнаружено, что по мере повышения значений фракции (доли) молекул в узлах решетки от 0,5 до 1 координационные числа претерпевают гигантское уменьшение и проходят через минимум. Обнаруженный ход координационных чисел объясняется автором бозон-фермионным равновесием. Минимуму $z_I(f_I)$ соответствуют частицы ($O_{3,5}$), у которых преобладают фермионные свойства.

8.7.

БОЗОННЫЕ ЛУЧИ В СВОЙСТВАХ АЗОТА И ВОДЫ

8.7.1.

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АЗОТ И ВОДА КАК ОБЪЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Объектами исследования работ [485-487; 494] являются азот N_2 (простое вещество) и H_2O (сложное вещество) в твёрдом, жидком и сверхкритическом состояниях. Выбранные объекты и условия соответствуют поставленной цели, которая может быть сформулирована как исследование условий возникновения и проявлений бозонных лучей и бозон-фермионных равновесий в твёрдом, жидком и сверхкритическом состояниях азота и воды на основании явления дифракции и интерференции волн де Бройля.

Выбор азота связан с наличием данных по свойствам вплоть до 2000 К [214] и структуре кристаллической фазы [492], что обеспечивает возможность сравнения результатов, полученных различными методами моделирования, а также особенностью строения молекулы (тройная ковалентная связь между атомами, наличие неподелённых пар электронов). Молекула N_2 , образованная атомами одинакового

изотопного состава, является бозоном. В условиях, когда имеется возможность образования незамкнутых соединений азота, содержащих нечётное число атомов, один электрон может остаться неспаренным. Такие соединения азота являются фермионами.

8.7.2.

МЕТОДИКИ И РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЗОТА И ВОДЫ

Используем *уравнение* (8.1) и наиболее пригодную для наших целей *методику резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*, апробированную автором в предыдущих работах [474; 482]. По этой методике значение приведённой массы m_r является переменной величиной, находится методом последовательных приближений при постоянном значении межатомного и межмолекулярного расстояния. Для сравнения в [485] определены также характеристики структуры твёрдой фазы азота по *методике дифракции и интерференции волн де Бройля при постоянном значении приведённой массы m_r* , [35; 474].

В работах [485-487; 494] исследовали свойства азота N_2 и воды H_2O , в которых содержатся частицы с характеристиками газообразных молекул (кинетический диаметр, межатомные расстояния). В качестве постоянных величин принимали расстояния d_2 и d_{14} . Использовали значение $d_{14} = 0.1098 \text{ nm}$ в случае азота. В случае жидкого и сверхкритического состояний значения d_2 приравнивали значениям кинетического диаметра молекулы, найденным по общеизвестным формулам. Для азота в кристаллическом состоянии при температуре тройной точки использовали значение $d_2 = 0.52659481 \text{ nm}$, найденное как геометрическое среднее $(a \cdot c)^{1/2}$ по данным [492]: $(ac)^{1/2} = (0.4121 \cdot 0.6729)^{1/2} = 0.526594806 \text{ nm}$.

В случае воды (при давлении 100 МПа и температурах от 273.16 до 1273 K , [485-487]) в качестве постоянных величин принимали расстояния d_2 и $d_{14} \text{ (nm)}$: 0.4825 ; 0.09572 при 273.16 K и 0.30071 ; 0.09572 – при 1273 K .

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) с использованием данных работы [214] приведены на рисунках 8.10 – 8.14.

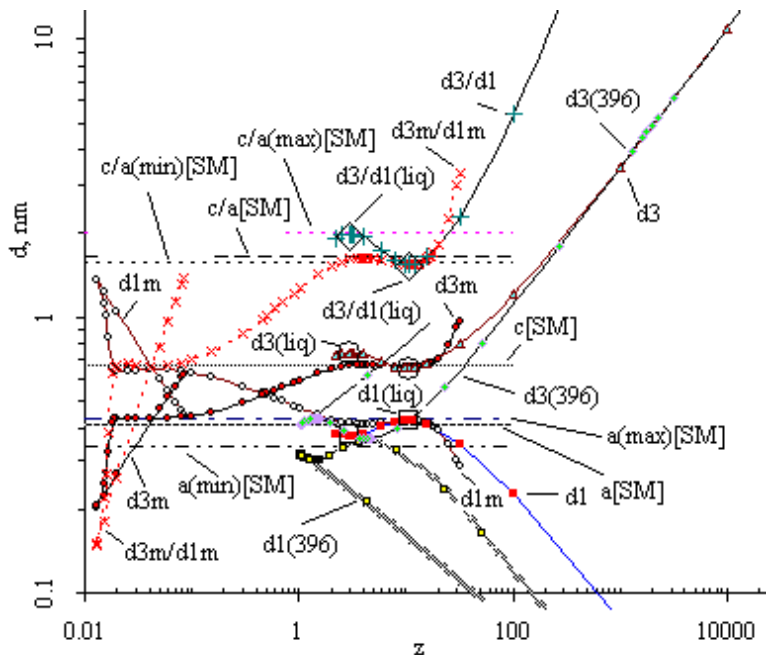


Рис. 8.10. Межмолекулярные расстояния (d , nm) азота с характеристиками неполяризованных газообразных молекул по [485]: z – координационные числа z_0 ; d_1 , d_{1m} , d_3 , d_{3m} , d_{3m}/d_{1m} , d_3/d_1 – твёрдое состояние; $d_{1(liq)}$, $d_{3(liq)}$, $d_3/d_{1(liq)}$ – жидкое при температуре тройной точки (63.151 K); $d_{1(396)}$; $d_{3(396)}$ – сверхкритическое при температуре 395.64 K и давлении 100 MPa, в сравнении с литературными данными для твёрдого состояния (a , c , c/a , $_{SM}$) [492]; значения с индексом (m) получены при постоянном значении приведённой массы (m_r) в (8.1), остальные данные получены при постоянных значениях межатомных расстояний; (min), (max) – наименьшие и наибольшие значения по [492].

На рисунках 8.10 и 8.12 приведены межмолекулярные расстояния d_1 и d_3 (d , nm) и их отношения (d_3/d_1) в зависимости от координационных чисел z_0 (z) для азота при температуре тройной точки (63.151 K), соответствующих твёрдому (без индекса и с индексом (m)) и жидкому (liq) состоянию. Сверхкритический азот (396) соответствует температуре 395.64 K и давлению 100 МПа (рис. 8.10). Расстояния и их отношения,

приведённые с индексом (m), получены при постоянном значении массы m_r , равном 1.927 в атомных единицах массы. Остальные результаты расчётов межмолекулярных расстояний получены по методике *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля*. В последнем случае приведённая масса, частота и длина волны де Бройля являются переменными величинами.

8.7.3.

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОДЕЛИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АЗОТА ПРИ ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ ЗНАЧЕНИЯХ ПРИВЕДЁННОЙ МАССЫ m_r

Значения межмолекулярных расстояний (рис. 8.10 и рис. 8.12) приведены в сравнении с параметрами кристаллической решетки азота (a , c , c/a), которые, включая наименьшие ($_{\min}$) и наибольшие ($_{\max}$) значения, построены по данным работы [492] ($_{SM}$).

Для варианта расчёта расстояний (m) приведены данные для всего диапазона возможных значений координационных чисел z_0 (z на рисунках 8.10 и 8.12).

Как отмечалось, постоянству значений (m_r) в (8.1) соответствует постоянное значение частоты волн де Бройля. Из рисунков 8.10 и 8.12 следует, что для азота в твёрдом состоянии в этом случае значения z_0 могут быть в диапазоне от 0.01 до 31.73.

Расстояния d_{1m} и d_{3m} меняются местами в зависимости от z_0 , однако как в области $z_0 > 1$, так и при $z_0 < 1$ обнаруживаются совпадения с параметрами кристаллической решетки твёрдой фазы азота по [492]. Вид кривых $d_{1m}(z_0)$; $d_{3m}(z_0)$ совпадает с таковым для водорода (рис. 8.1) и дейтерия (рис. 8.4). Из рисунка 8.10 также следует, что вариации значений межмолекулярных расстояний d_{1m} и d_{3m} в области координационных чисел от 3 до 20 слишком малы по сравнению с таковыми по данным [492].

Вариации межмолекулярных расстояний и их отношения *совпадают* с данными [492] лишь в том случае, когда используется *метод резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* [474; 482]. Совпадения с [492] обнаруживаются как в случае результатов расчётов межмолекулярных расстояний твёрдой фазы, так и для жидкого состояния ($_{lig}$) азота при температуре тройной точки (63.151 К). По мере повышения значений координационного числа выше 20-40 межмолекулярное расстояние d_1 уменьшается, а d_3 — увеличивается, причём в области $z_0 > 1000$ последние (d_3 , $d_{3(396)}$) практически не зависят от температуры и агрегатного состояния вещества.

8.7.4.

СООТНОШЕНИЕ ПРИВЕДЁННОЙ МАССЫ m_r И МАССЫ ЧАСТИЦ МАСС-СПЕКТРА m_{411} АЗОТА

На рисунках 8.10 и 8.12 расстояния и их отношения, приведённые с индексом (_m), получены при значении массы m_r , равном 1.927 в атомных единицах массы. Значение 1.927 (с точностью до коэффициента 0.9939) совпадает с массой m_{411} , найденной теоретически как геометрическое среднее на основании концепции [35] взаимодействия масс-спектров БЭК (m_{11}) и идеального квантового газа (m_4) с тепловой длиной волны частиц (формулы (6.1) – (6.4)).

В случае методики РДИВДБ приведённая масса $m_r(Y_{max}) = 3.4708$ в области максимума функции $Y(z_I)$ существенно отличается от такового (1.927) в области минимума функции $Y(z_I)$ и минимального значения (1.9262). Значение $m_r(Y_{max})$ в 1.7901 раз превышает величину m_{411} . Отметим, что при дальнейшем понижении координационного числа z_0 ($z_0 < 3.1250$) значения функции $Y(z_I)$ уменьшаются, в то время как приведённая масса продолжает увеличиваться.

8.7.5.

КОНТРАСТЫ СВОЙСТВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ АЗОТА

Из рисунка 8.10 следует, что функции зависимости расстояний от координационных чисел, полученные как в случае постоянства приведённой массы ($d_m(z)$), так и в условиях *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* ($d_{396}(z)$), например, имеют сложный вид, включающий пересечения кривых ($d_{1m}(z)$; $d_{3m}(z)$) и реверс («обратный ход») линий. Обнаруженный в работе [485] и представленный на рисунке 8.10 реверс кривых $d_m(z)$, $d_{3m}/d_{1m}(z)$ и $d_{396}(z)$ обусловлен наличием минимумов в значениях координационных чисел z_0 и z_I . Из анализа значений координационных чисел z_0 и z_I при различных температурах следует, что изотермы величин z_0 и z_I имеют экстремумы, являются сложными функциями различных аргументов, в качестве которых могут быть, например, фракции молекул в узлах решетки (f_l), межмолекулярные расстояния, параметры бозон-фермионных равновесий и другие величины.

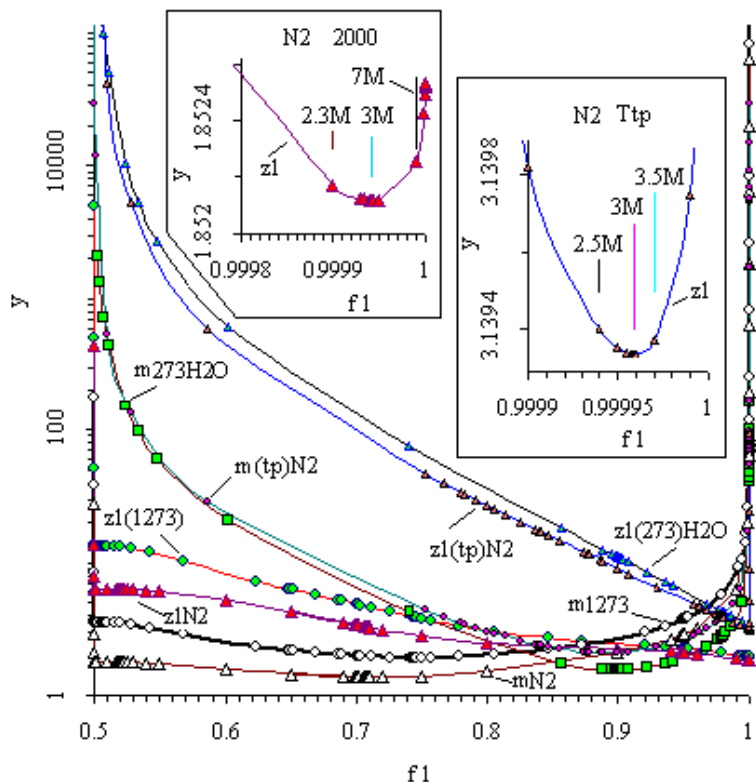


Рис. 8.11. Результаты расчётов ($y(f_1)$) [485] по (8.1) для азота и воды с характеристиками молекул идеального газа: азот – (твёрдый) при температуре тройной точки (t_p) и при 2000 K и 100 MPa; H_2O – при 100 MPa, 1273 K ($_{1273}$) и 273.16 K ($_{273}$); m – приведённая масса; z_1 – координационное число молекул в узлах решетки; в области минимума функции $z_1(f_1)$ указано расположение массы некоторых кластеров; M – масса молекулы азота; при расчётах использованы данные [214; 474; 482; 486; 487].

Некоторую информацию об особенностях изменения координационных чисел и приведённой массы в зависимости от фракции f_1 можно получить из рисунков 8.11 и 8.13.

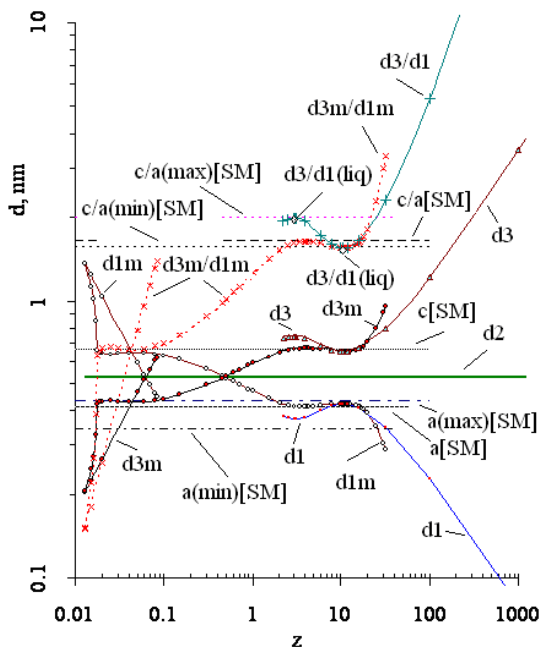


Рис. 8.12. Межмолекулярные расстояния (d , nm) азота (с характеристиками неполяризованных газообразных молекул) по (8.1) при температуре тройной точки (63.151 K) в зависимости от координационных чисел $z_0(z)$: d_1 , d_{1m} , d_3 , d_{3m} , d_{3m}/d_{1m} , d_3/d_1 – твёрдое состояние; ($d_{1(lig)}$, $d_{3(lig)}$, $d_3/d_{1(lig)}$) – жидкое; (a , c , c/a , SM) – [492]; значения с индексом (m) получены при постоянном значении приведённой массы (m_r) в (8.1), остальные данные получены при постоянных значениях межатомных расстояний; (min), (max) – наименьшие и наибольшие значения по [492].

На этих рисунках представлены значения z_1 и m_r (m на рисунке 8.11) при температурах тройных точек твёрдого азота (t_p) и воды в жидком состоянии (t_{73}), а также для сверхкритического состояния при давлении 100 MPa азота при температуре 2000 K (z_{IN2} и m_{N2}) и воды при 1273 K (t_{273}). В случае азота в области обнаруженных в работе [485] минимумов функций $z_1(f_1)$ показано расположение массы некоторых кластеров, в которых M – молекула N_2 .

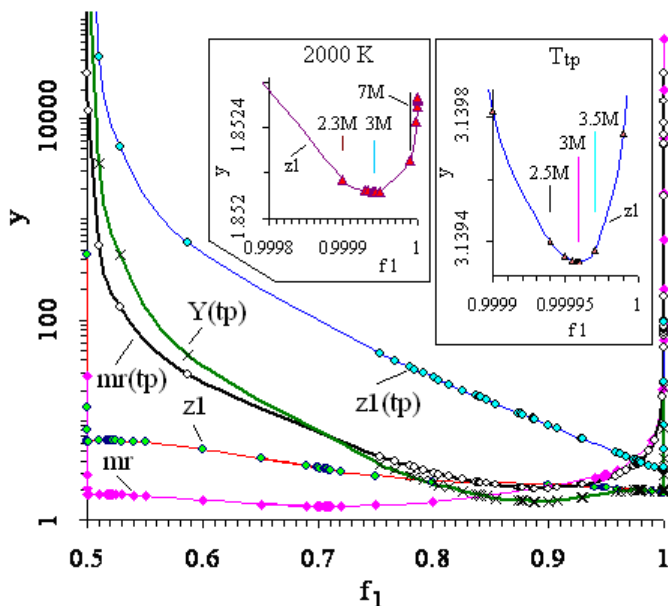


Рис. 8.13. Результаты расчётов (y), полученные по формуле (8.1) с использованием данных [214; 485] для азота при температуре тройной точки (T_p) и 2000 К (при давлении 100 МПа), представленные в зависимости от фракции частиц с характеристиками неполяризованных газообразных молекул в узлах решетки (f_1): m – приведённая масса; z_1 – координационные числа молекул в узлах решетки; Y – отношение расстояний d_3/d_1 ; в области минимума функции $z_1(f_1)$ указано расположение массы некоторых кластеров; M – масса молекулы N_2 .

Из рисунков 8.11 и 8.13 следует, что значения приведённой массы круто (беспредельно) возрастают при приближении к крайним значениям f_1 (0.5 и 1). Подобные подъёмы называются бозонными пиками [474; 482]. Беспредельный пик можно классифицировать как «бозонный луч» [482]. В случае массы m_r имеются два луча (при $f_1 = 0.5$ и $f_1 = 1$). В случае первого луча ($f_1 = 0.5$) имеется равенство доли молекул в узлах решетки и в междоузлиях, тогда как при $f_1 = 1$ в междоузлиях молекулы отсутствуют.

В *реальной воде* при температуре гомеостаза в условиях внутренней среды организма фракция f_1 равна значению 0,5 [35]. Однако *бозонные лучи отсутствуют*. Для выяснения причин столь разительных отличий свойств одной и той же системы в работах [485; 494] исследовали вариабельность характеристик бозонных лучей азота. Для этих целей в изотермических условиях (396 K) провели расчёт расстояний d_1 и d_3 по формуле (8.1) при различных значениях *межатомного расстояния* d_{14} . Оказалось, что при фракции $f_1 = 1$ для получения заметного изменения расстояний d_1 и d_3 требуется существенное изменение величины d_{14} , тогда как при фракции $f_1 = 0,5$ система более вариабельна. Результаты таких расчётов представлены на рисунке 8.10 в виде реверса значений d_1 и d_3 при повышении z_0 от значений, близких к 1. В этом случае при десятикратном уменьшении межатомного расстояния d_{14} (от 0.1098 до 0.01 nm) расстояние d_1 уменьшается в 22 раза, а d_3 увеличивается в 96 раз. *Вариабельность* бозонных лучей в области фракции $f_1 = 0.5$ существенно выше. Например, уменьшению значения d_{14} на 0.0001 nm при переходе от 0.1098 до 0.1097 nm соответствует увеличение расстояния d_3 на 32.89 nm при исходном значении менее 1 nm!

Учитывая полученный результат, легко объяснить переход от характеристик воды в условиях бозонного луча при фракции $f_1 = 0.5$ к свойствам воды в условиях *живого организма* за счёт увеличения межатомных расстояний в процессе поляризации молекул воды.

8.7.6.

БОЗОННЫЕ ЛУЧИ АЗОТА КАК СВЕЯЩИЕСЯ ОБЪЕКТЫ

Высокая *вариабельность* межмолекулярных расстояний может быть *признаком сверхтекучести* вещества в условиях бозонных лучей в области фракции $f_1 = 0.5$. Существенные вариации координационных чисел свидетельствуют о возможности *накопления и выброса энергии*. Оба эффекта характеризуют бозонные лучи как *аномальные явления*. Следует отметить, что изменение межмолекулярных расстояний не является единственным изменением в характеристиках бозонных лучей при вариациях межатомных расстояний в случае фракции $f_1 = 0.5$. При этом существенным образом изменяются координационные числа, с которыми по Н.М. Путинцеву связана энергия межмолекулярного взаимодействия [436; 440] и энергия водородной связи в воде [481]. В случае азота при 396 K увеличение значения d_{14} на 0.0001 nm сопровождается уменьшением координационного числа молекул в узлах решетки

z_I ($\Delta z_I = -56987$), такому процессу соответствует выделение энергии 18.3 MJ/mol . В рассмотренном случае координационное число z_I уменьшается в два раза меньше, чем z_0 . Если связывать выделение энергии с уменьшением координационного числа z_0 , то энергетический эффект окажется в два раза больше.

В условиях беспредельного увеличения массы частиц частотный диапазон волн де Бройля может перекрывать область излучения видимого света частицами вещества. Следствием может быть светимость бозонных лучей. По этому признаку бозонные лучи могут классифицироваться как *природные светящиеся объекты* (ПСО). Вероятность участия атмосферного азота в ПСО связана с высоким содержанием N_2 в воздухе. Образованию ПСО на основе азотосодержащих бозонных лучей могут способствовать также пониженные температуры. Это следует из контрастов значений z_I и m_r при низких (t_p) и высоких (2000 K) температурах в области $f_I = 0.5$ (рис. 8.11 и рис. 8.13).

8.7.7.

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТРУКТУРЫ АЗОТА

Представленные на рисунке 8.11 и 8.13 в диапазоне значений фракции $0.5 < f_I < 1$ соответствуют условиям дифракции при постоянном значении межатомного расстояния. В таком случае при температурах тройных точек наблюдается явление гигантского уменьшения величин m_r и z_I по мере повышения значений фракции f_I [474; 482]. При повышении температуры от температуры тройной точки (63.151 K) до 2000 K (в случае азота) это явление исчезает. В функции $z_I(f_I)$ в непосредственной близости к $f_I = 0.5$ появляется минимум, который по мере повышения значения фракции f_I переходит в максимум (при $f_I = 0.52$; $z_I = 6,2867514$; $m_r = 1,7787$), точку перегиба ($f_I = 0.7076$; $z_I = 3,2776916$; $m_r = 1,367$) и последующий минимум (при $f_I = 0.99995$; $z_I = 1,8521191$; $m_r = 85,3909$).

В случае азота минимуму $z_I(f_I)$ при всех температурах соответствует трёхмолекулярная приведённая масса (тример Ефимова).

Структуру твёрдой фазы в этой точке при температуре тройной точки ($f_I = 0.999955$; $z_I = 3.1394$) можно оценить по порогу перколяции $P_c = 1/(z_I - 1) = 0.4674345$, который может быть представлен двумя вариантами пентагональной решетки.

В первом варианте в моделировании используются пороги перколяции по узлам двухмерной квадратной решетки (0.59) с координационным числом $z = 4$ [84, с. 436] и двухмерной треугольной решетки (0.341 +/- 0.011) с координационным числом $z = 6$. Среднее значение координационного числа равно 5. Среднее значение порога перколяции (0.4655 +/- 0.011) совпадает с искомым значением (0.4674345), которое можно соотнести в таком случае с двухмерной пентагональной решеткой. Во втором варианте искомое значение (0.4674345) можно рассматривать как порог перколяции (0.465) смешанной пентагональной решетки, образованной порогом перколяции (0.5) по узлам двухмерной треугольной ($z = 6$) и порогом (0.43) по узлам трёхмерной тетраэдрической ($z = 4$) решеток.

8.7.8.

БОЗОН-ФЕРМИОННЫЕ КОНТРАСТЫ И БОЗОННЫЕ ЛУЧИ ВОДЫ

Методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля нами моделировались различные аспекты структуры и свойств воды преимущественно в сравнении с другими веществами, поэтому результаты исследования воды оказались разбросаны по разным работам [474; 482; 485-487; 493]. Так, например, некоторые из результатов моделирования свойств воды, представленных на рисунке 8.14 по данным [486; 487; 493], можно найти также в сравнении с данными для молекулярного водорода (H_2) [474] на рисунке 8.1, совместно с данными для молекулярного азота [485] – на рисунке 8.11, а также совместно с кислородом – в работе [482].

Некоторые из полученных результатов расчётов по формуле (8.1) [35] с использованием данных [214; 474] приведены на рисунке 8.14 в зависимости от фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_1). На рисунке 8.14 представлены функции приведённой массы $m_r(f_1)$ и координационных чисел в узлах решетки $z_I(f_1)$ при 1273 и 273.16 K ($_{273}$). Как в случае функции $m_r(f_1)$, так и $z_I(f_1)$, при исследованных температурах обнаруживаются минимумы. В области минимумов функций $z_I(f_1)$ на рисунке 8.14 показано расположение массы некоторых кластеров, в которых М – молекула H_2O .

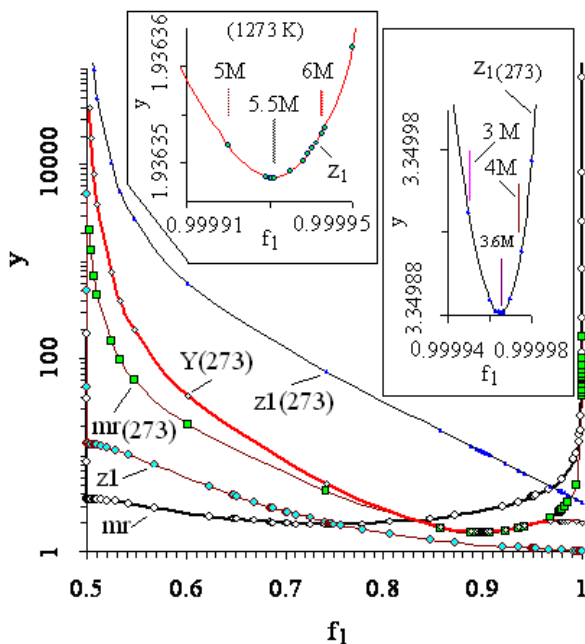


Рис. 8.14. Результаты расчётов (y), полученные по формуле (8.1) с использованием данных [214; 474] для воды (H_2O с характеристиками газообразных молекул) при давлении 100 МПа, 1273 К и 273.16 К ($_{273}$), представленные в зависимости от фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_I): m_r – приведённая масса; z_I – координационные числа молекул в узлах решетки; Y – отношение расстояний d_3/d_I ; в области минимума функции $z_I(f_I)$ указано расположение массы некоторых кластеров; M – масса молекулы H_2O .

8.7.8.1.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ СВОЙСТВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ ВОДЫ

Из рисунка 8.14 следует, что в случае массы m_r имеются два луча (при $f_I = 0.5$ и $f_I = 1$) как при 273.16 К, так и при 1273 К. В случае первого луча ($f_I = 0.5$) имеется равенство доли молекул в узлах решетки и в междоузлиях, тогда как при $f_I = 1$ в междоузлиях молекулы отсутствуют. Характеристики лучей существенно различаются. В случае

луча ($f_l = 0.5$) значения координационного числа z_l и отношение расстояний $Y = d_3/d_l$ достигают (беспредельно) больших значений, тогда как в случае ($f_l = 1$) эти величины практически не отличаются от значений величины $Y = d_3/d_l$ воды в условиях живого организма и кристаллической фазы. Фракция $f_l = 0.5$ соответствует H_2O в условиях гомеостаза [35], поэтому переход в состояние луча ($f_l = 0.5$) может иметь практическое значение, в том числе для биологии и ветеринарной медицины.

Молекулы воды в условиях живого организма находятся в поляризованном состоянии. Межатомное расстояние О-Н в таком случае существенно превышает значение 0.09572 nm , соответствующее газообразным молекулам, использованным в качестве объекта исследования в рассматриваемых работах. Следовательно, процессы поляризации и диссоциации молекул воды обуславливают переход воды из аномального (неравновесного) состояния в реальное (равновесное) состояние. Определённый вклад в рассматриваемый переход вносит изменение спиновых характеристик частиц среды, проявляющихся в бозон-фермионных равновесиях [35; 198]. Отмеченное явление подтверждается качественными изменениями вида функций $m_r(f_l)$ и $z_l(f_l)$ при повышении температуры на 1000 K (см. рис. 8.14).

8.7.8.2.

КОНТРАСТЫ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ И ПРИВЕДЁННОЙ МАССЫ СТАБИЛЬНОЙ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЫ

Из рисунка 8.14 следует, что в области значений f_l , прилегающих к $f_l = 0.5$, наблюдаются *контрасты* в функциях $m_r(f_l)$ и $z_l(f_l)$, соответствующих температурам 273.16 и 1273 K . *Гигантское уменьшение* m_r и z_l , наблюдаемое по мере повышения значений фракции f_l при 273.16 K , обнаруженное в работе [474], при повышении температуры на 1000 K исчезает. В функции $z_l(f_l)$ в непосредственной близости к $f_l = 0.5$ наблюдается минимум, переходящий в максимум (при $f_l = 0.507$), точку перегиба ($f_l = 0.553$) и последующий минимум (при $f_l = 0.999931$). Значение приведённой массы (3.56786 в атомных единицах массы), соответствующее минимуму $z_l(f_l)$ при $f_l \approx 0.5$ (и максимуму при $f_l = 0.507$), описывается чётной (4Н) [198] модельной системой (4H^+ ; 2O^{2-}), которой соответствует масса (3.56806). В точке перегиба функции $z_l(f_l)$ ($f_l = 0.553$; $z_l = 11.12$; $z_0 = 18.30$) масса m_r (3.0678) больше

массы частиц 3H^+ (3.0117) и 3H^- (3.0363). Однако при дальнейшем повышении фракции f_1 приведённая масса m_f становится меньше массы трёх протонов. Следовательно, точка перегиба функции $z_1(f_1)$ в области сверхкритических температур связана с переходом чётных 4H модельных систем в нечётные 3H системы. В 4H модельных системах преобладают бозонные свойства, тогда как в 3H системах, содержащих протоны, преобладают фермионные свойства. Это означает, что вид функции $z_1(f_1)$ в области сверхкритических температур в случае H_2O определяется бозон-фермионным равновесием, в котором, как и в условиях живого организма при температурах гомеостаза, существенное значение имеет диссоциация молекул H_2O на ионы H^+ и OH^- [35].

8.7.8.3.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ВАРИАЦИИ БОЗОН-ФЕРМИОННЫХ РАВНОВЕСИЙ ВОДЫ

Отметим, что повышение температуры на 1000 K сопровождается также некоторыми изменениями в процессах диссоциации молекул, которые имеют существенное значение для свойств внутренней среды организма. При 273.16 K значения массы m_r (1.5584 и 5.1952), соответствующие минимуму и максимуму функции $Y(z_1)$, успешно моделируются 2H^+ и 6H^+ системами, в которых предполагается диссоциация молекул воды на ионы H^+ и OH^- .

В сверхкритических условиях при моделировании экстремумов $Y(z_1)$ возникают трудности использования H^+ и OH^- ионов в модельных системах. В случае минимума $Y(z_1)$ простейшей модельной системе (2H^+ ; 2OH^-) соответствует масса (1.8959), которая меньше требуемой (1.90858). Аналогично в условиях максимума функции $Y(z_1)$: масса (3.7918) частиц системы (4H^+ ; 4OH^-) меньше искомого значения (3.80064). Требуется другие схемы диссоциации молекул воды. Например, системам с радикалами (2H ; 2OH) и (4H ; 4OH) соответствуют значения массы 1.909 и 3.8064. Следовательно, в сверхкритических условиях проявляются механизмы диссоциации молекул воды, отличающиеся от такового, который характерен условиям гомеостаза. Радикалы (H и OH) и их тетрамеры (4H ; 4OH) являются бозонами, поэтому максимум функции $Y(z_1)$ классифицируется как бозонный пик [198].

8.7.8.4.

ПРОЯВЛЕНИЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ВОДЫ В РЕЗОНАНСНОЙ ДИФРАКЦИИ И ИНТЕРФЕРЕНЦИИ ВОЛН ДЕ БРОЙЛЯ

В случае воды (H_2O при температуре 273.16 K и давлении 100 МПа) [482] проявляется минимум функции $z_I(f_I)$, которому соответствуют координаты ($z_I = 3.3498816$; $f_I = 0.9999655$) и приведённая масса, содержащая 3.607 \pm 0.027 молекул H_2O . Кластеры с целым числом молекул (3 и 4) имеют значения величины z_I (3.349943, 3.3499), которые больше, чем минимальное значение $z_I = 3.3498816$. Значению $z_I = 3.3498816$ соответствует порог перколяции $P_c = 1/(z_I - 1) = 0.42555$. Полученный результат совпадает с порогом перколяции по узлам (0.43) тетраэдрической (типа алмаза) решетки [84, с. 436]. Отметим, что этот результат совпадает также с таковыми, ранее полученными в наших работах [31; 195] по литературным [27] данным, в том числе для области температур гомеостаза [31; 195].

Таким образом, при исследовании методом РДИВДБ свойств H_2O воды (с характеристиками газообразных неполяризованных молекул) в зависимости от фракции молекул в узлах решетки f_I при температурах, различающихся на 1000 K, удаётся обнаружить новые явления. Например, обнаруживается, что при $f_I = 0.5$ вода может находиться в сверхтекучем состоянии «бозонный луч», переход из которого в равновесное состояние связан с изменением поляризации и спиновых характеристик частиц среды. Бозон-фермионные равновесия, в которых проявляются важные для живого организма процессы диссоциации молекул H_2O , претерпевают существенные изменения по мере повышения температуры. При сверхкритических температурах наряду с диссоциацией молекул H_2O на ионы обнаруживается радикальный механизм.

8.7.8.5.

СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ D_2O И H_2O ВОДЫ

Сравнение характеристик бозонных лучей (координационных чисел $z_I(f_I)$ и приведённой массы $m_I(f_I)$) D_2O , H_2O воды и азота N_2 (с характеристиками газообразных неполяризованных молекул) при температурах тройных точек представлено на рисунке 8.15.

Из рисунка 8.15 следует, что в случае D_2O воды, как и в случае H_2O и азота N_2 , при температуре тройной точки наблюдается гигантское

уменьшение значений функции координационных чисел $z_I(f_I)$ при повышении фракции от значения $f_I = 0.5$ до $f_I = 1$. При равенстве фракций f_I D₂O и H₂O воды наблюдается практически абсолютное совпадение z_I этих веществ. Более того, близкие значения имеют также z_I азота и воды, несмотря на существенное различие температур фазовых переходов первого рода (тройных точек) и других свойств веществ.

Совпадения и близость численных значений имеются и в случае функций приведённой массы $m_r(f_I)$ D₂O, H₂O воды и азота N₂ (рис. 8.15).

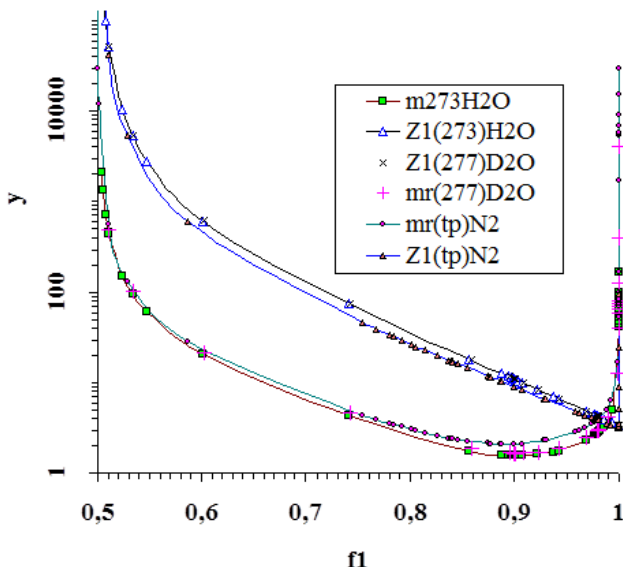


Рис. 8.15. Значения (y) приведённой массы (m_r) и координационных чисел молекул в узлах решетки (z_I) в зависимости от фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_I), полученные методом РДИВДБ с использованием формулы (8.1) и данных [214] для D₂O, H₂O воды и N₂ с характеристиками газообразных молекул при температурах тройных точек

8.7.8.6.

МИНИМУМ ФУНКЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ ЧИСЕЛ $z_I(f_I)$ D₂O ВОДЫ

Вид функции координационных чисел $z_I(f_I)$ D₂O воды при температуре тройной точки представлен на рисунке 8.16 для области значений f_I , прилегающих к $f_I = 1$.

Как следует из рисунка 8.16, в случае функции $z_I(f_I)$ D₂O воды обнаруживается минимум в рассматриваемой области f_I . Минимуму $z_I(f_I)$ соответствуют значения приведённой массы, содержащие около 3,5 молекул D₂O. Значениям приведённой массы, содержащим целое число молекул (3М и 4М на рисунке 8.16), соответствуют координационные числа молекул в узлах решетки, которые превышают минимальное значение величины z_I .

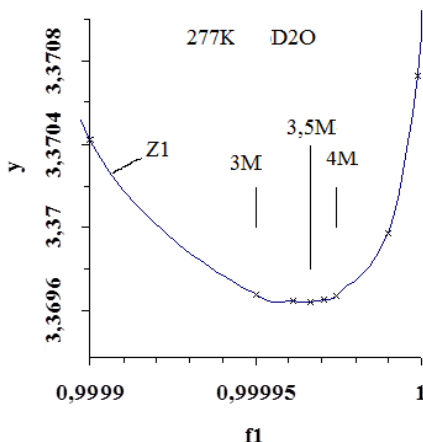


Рис. 8.16. Значения (y) координационных чисел молекул в узлах решетки (z_I), полученные нами методом *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* с использованием формулы (8.1) и данных [214] для D₂O с характеристиками газообразных молекул при температуре тройной точки, представленные в зависимости от фракции (доли) молекул в узлах решетки (f_I): (М – масса молекулы D₂O).

Минимум функции $z_I(f_I)$ обнаружен в случае всех исследованных нами веществ. Исключение составляют водород H₂ и дейтерий D₂, в

случае которых минимум функции $z_I(f_I)$ не проявляется, что может быть связано с вращением молекул, которое обнаруживается даже в твёрдой фазе [479; 495].

8.8. СРАВНЕНИЕ СВОЙСТВ БОЗОННЫХ ЛУЧЕЙ И ФИЗИЧЕСКОГО ВАКУУМА

Обнаруженная в данном исследовании методом *резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля* *вариабельность* межмолекулярных расстояний в состоянии бозонных лучей, соответствующих фракции $f_I = 0.5$, является

- одним из *критериев сверхтекучести* гелия;
- признаком сверхтекучести водорода H_2 , дейтерия D_2 и кислорода, в случае которых двукратное изменение одного из параметров структуры сопровождается увеличением координационных чисел и отношения межмолекулярных расстояний в 64 раза;
- признаком сверхтекучести молекулярного азота и воды, незначительное уменьшение межатомного расстояния которых приводит к стремительному росту одного из межмолекулярных расстояний.

По Путинцеву [29], в равновесном состоянии жидкости с координационными числами связана энергия межмолекулярного взаимодействия. Связь координационных чисел молекул в узлах решетки z_I с величиной энергии межмолекулярного взаимодействия обнаруживается в широком температурном интервале [436; 440; 474]. Высокие значения z_I , которые соответствуют системам, содержащим неполяризованные с характеристиками идеального газа молекулы, характеризуют уровень энергии вещества в состоянии бозонного луча $f_I = 0.5$ как неравновесное состояние. Переход системы, например воды, в равновесное состояние сопровождается поляризацией молекул, увеличением межатомных и сближением межмолекулярных расстояний, а также уменьшением значений координационных чисел z_I . Существенные вариации координационных чисел в состоянии бозонного луча $f_I = 0.5$ свидетельствуют о возможности *накопления и выброса энергии*. Однако имеются и альтернативные процессы. Так, например, при приближении к фракции $f_I = 0.5$ наряду с накоплением энергии в процессе роста координационных чисел проявляются признаки сверхтекучести, увеличивается приведённая масса частиц системы. Оба последних

свойства могут быть связаны с бозе-конденсацией, в процессе которой выделяется энергия.

Рассмотренные свойства (вариации межмолекулярных расстояний и координационных чисел z_I), которые наиболее успешно достигаются в области низких температур, температур тройных точек и гомеостаза, характеризуют *бозонный луч* ($f_I = 0.5$) как *аномальное явление*.

Подобные явления, в том числе и *контрасты* функции $z_I(f_I)$ в области прилегающих к $f_I = 1$ значений фракции молекул в узлах решетки f_I , согласуются с характеристиками вакуума, которые в учебной и научной литературе, в обзорах, например, А.Е. Акимова, Е.А. Деулина, относят к работам А.Д. Сахарова [491]. Так, свойства бозонного луча $f_I = 0.5$ попадают под определение: «В фазовом состоянии, соответствующем электромагнитному полю, физический вакуум обладает свойствами сверхтекучей жидкости». Свойства бозонного луча ($f_I = 1$), в котором при высоких значениях приведённой массы проявляются параметры твёрдого тела (координационные числа z_0 и z_I , межмолекулярные расстояния и их низкая вариабельность), больше соответствуют другой крайности – «в фазовом состоянии спиновой поляризации физический вакуум обладает свойствами твёрдого тела».

Обнаруженные нами особенности трансформации бозонных пиков в бозонные лучи подтверждаются известным явлением сверхпроводимости, согласуются с современными подходами к описанию научной картины мира [496, с. 203], могут быть использованы, как и бозонные пики [497; 498], при исследовании живого организма и в различных отраслях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

Литература к Введению

1. Джордано Бруно. Диалоги / под ред. М.А. Дынника. М.: Политиздат, 1949. 592 с.
2. Герц Г. Принципы механики, изложенные в новой связи / отв. ред. и послесл. А.Т. Григорьян и Л.С. Полак. Сер. «Классики науки». – М.: Изд-во АН СССР, 1959. 386 с.
3. Белоусов Б.П. Периодически действующая реакция и её механизм // Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. М.: Медгиз, 1959. С. 145.
4. Benard H. Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide // Revue generale des Sciences, pures et appliquees. 1900. Vol. 12. P. 1261–1309.
5. Haken H. Synergetics, an introduction. Nonequilibrium phase-transitions and self-organization in physics, chemistry and biology. – Verlag, Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer. 1977. 340 p.
6. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1985. 420 с.
7. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 512 с.
8. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 285 с.
9. Prigogine I., Stengers I. Order out of Chaos. – Toronto – N. Y. – L. – Sydney: Bantam Books, 1984. 285 p.
10. Климонтович Ю.Л. Энтропия и производство энтропии при ламинарном и турбулентном течениях // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10, вып. 2, с. 80.
11. Stewart G. W. X-Ray Diffraction in Liquid Normal Paraffins // Phys. Rev. 1928. Vol. 31. P. 174-179. (Published 1 February 1928).
12. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. 460 с.
13. Kirkwood J. The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7, N 10. P. 911-919.
14. Хакен Г. Тайны природы. Синергетика: учение о взаимодействиях / пер. с нем. А.Р. Логунова. – М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2003. 320 с.

15. Менделеев Д.И. Растворы. – Л.: Изд-во АН СССР, 1959, 1163 с.
16. Haken H. *Laser Theory* // *Encyclopedia of Physics*. 1970. Vol. XXV, 2c. *Light and Matter Ic.*, Springer, Berlin, Heidelberg, N. Y..
17. Чижевский А. Л. Эпидемические катастрофы и периодическая деятельность Солнца. – М.: Всероссийское общество гомеопатов, 1930. 172 с.
18. Чижевский А.Л. Земное эхо солнечных бурь. М.: 1936.
19. Чижевский А. Л. Земное эхо солнечных бурь. Изд. 2-е/ предисл. О.Г. Газенко; ред. кол.: П.А. Коржуев (отв. ред.) [и др.]. М.: Мысль, 1976. 367 с.
20. Краткий справочник по космической биологии и медицине / под ред. доц. А. И. Бурназяна [и др.]. М.: Медицина, 1967. 368 с.
21. Цзян Каньчжен. Теория управления полями. 1959.
22. Демкин С. Сенсационные открытия доктора Цзян Каньчжена // re-tech.narod.ru/homo/gen/chkanchn.htm.
23. Колтовой Н.А. Неэлектромагнитные поля, Психофизика. Т. 4. Энергоинформационное взаимодействие. V.4. М., 2015. 193 с. // kolto-voi@mail.ru
24. Debye P. and Scherrer P. Interferenzen an regellos orientierten Teilchen im Röntgenlicht. I // *Physikalische Zeitschrift*. 1916. No. 17. P. 277–283.
25. Narten A.H., Danford M.D., Levy H.A. X-Ray Diffraction Study of Liquid Water in the Temperature Range 4–200 °C // *Disc. Farad. Soc.* 1967. N 43. P. 97–107.
26. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
27. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю. Н. Рентгенодифракционные исследования жидкой и надкритической воды при высоких температурах и давлениях. III. Строение первой координационной сферы//Журн. Структур. химии. 1983. Т. 24, № 5. С. 74–80.
28. Gorbaty Yu.E., Demianets Yu.N. An X-ray study of effect of pressure on the structure of liquid water // *Molecular Physics*. 1985. V. 55, No. 3. P. 571–588.
29. Путинцев Н. М. Физические свойства вещества (лед, вода, пар). Мурманск: Изд-во МГАРФ, 1995. 255 с.
30. Tulk C.A., Benmore C.J., Urquidi J., Klug D.D., Neuefeind J., Tomberli B. and Egelstaff P.A. Structural studies of several distinct meta-stable forms of amorphous ice // *Science*. 2002. Vol. 297. P.1320–1323.

31. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Координационно-угловое распределение молекул воды в растворах // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах». Тезисы докладов. Красноярск, 2006. С. 193-194.

32. Xu L., Buldyrev S.V., Angell C.A., Stanley H.E. Thermodynamics and dynamics of the two-scale spherically symmetric Jagla ramp model of anomalous liquids // Phys. Rev. E 2006. Vol. 74. P. 031108.

33. Angell C.A. Insights into phases of liquid water from study of its unusual glass-forming properties // Science. 2008. Vol. 319. P. 582–587.

34. Sargaeva N.P., Baryshev A.N., Puchkov L.V., Sargaev P.M. Heat capacity Bose-Fermi contrasts of D₂O and H₂O liquids // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. Vol. 1. Kazan, Russian Federation. June 29-July 3, 2009. P. 309.

35. Sargaeva N., Sargaev P. The BEC-quantum gas equilibrium and the structure of H₂O liquid // Izvestia: Herzen university Journal of humanities & sciences. 2011. N 141. P. 43 – 54.

Литература к главе 1

36. Самойлов О.Я., Носова Т.А. Структурные особенности воды // Журн. структурн. химии. 1965. Т. 6, № 5. С. 812-817.

37. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов // Состояние и роль воды в биологических объектах. М., 1967. С. 31-39.

38. Самойлов О.Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей // Журн. физ. химии. 1946. Т. 20, № 12. С. 1411-1414.

39. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.

40. Шахпаронов М.И. Введение в молекулярную теорию растворов. – М.: Гос. изд-во технико-теорет. литературы, 1956. С. 110.

41. Наберухин Ю.И. Структурные модели жидкостей. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т, 1981. 83 с.

42. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. – М.: Физматгиз, 1961, 280 с.

43. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.

44. Маленков Г.Г. Структура воды // Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник. / под ред. Я.М.Колотыркина – М.: Химия, 1984. С. 41-76.

45. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
46. Сторонкин А.В. Термодинамика гетерогенных систем. – Л.: ЛГУ, 1967. Ч. 1, 2. 447 с.
47. Crjothheim K., Krogh-Moe J. On the correlation between structure and some properties of water // *Acta Chem. Scand.* 1954. Vol. 8, N. 7. P. 1193-1207.
48. Marchi R.P., Eyring E. Application on significant structure theory to water // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 68, N 2. P. 221-228.
49. Frank H.S., Wen W.Y. III. Ion-solvent interaction. Structural aspects of solvent interaction. Structural aspects of solvent interaction in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. // *Disc. Farad. Soc.* 1957. N. 24. P. 133-140.
50. Nemety G., Scheraga H.A. Structure of water and hydro-phobic bonding in proteins. I. A model for the thermodynamic properties of liquid water // *J. Chem. Phys.* 1962. Vol. 36, N. 12. P. 3382-3400.
51. Luck W.A.P. Spectroscopic studies concerning the structure and the thermodynamic behaviour of H_2O , CH_3OH and C_2H_5-OH // *Disc. Farad. Soc.* 1967. N. 43. P. 115-127.
52. Vand V., Senior W.A. Structure and partition function of liquid water. I. Examination of the model of Nemety and Scheraga // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43, N 6. P. 1873-1877.
53. Vand V., Senior W.A. Structure and partition function of liquid water, II. Examination of the results of Buijs and Choppin // *J. Chem. Phys.* 1965. Vol. 43, N. 6. P. 1878-2079.
54. Самойлов О.Я. Координационное число в структуре некоторых жидкостей // *Журн. физ. химии.* 1946. Т. 20, № 12. С. 1411-1414.
55. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. 182 с.
56. Pauling L. The nature of the chemical bond. – N.Y.: Cornell Univ. Press, 1960. 644 p.
57. Полинг Л., Общая химия. – М.: Мир, 1974. 846 с.
58. Гуриков Ю. В. Структура и термодинамические свойства воды. Применение модели Самойлова к расчету свободной энергии воды // *Журн. структур. химии.* 1965. Т. 6, № 6. С. 817-824.
59. Гуриков Ю.В. Структура и термодинамические свойства воды. 2. О структуре воды в тройной точке // *Журн. структур. химии.* 1966. Т. 7, № 1. С. 8-14.

60. Гуриков Ю.В. Взаимная ориентация молекул воды в ионных растворах и высаливание неэлектролитов // Журн. структур. химии. 1960. Т. 1, № 3. С. 386-304.

61. Frank H.S., Quist A.S. Pauling model and the thermodynamic properties of water // J. Chem. Phys. 1961. Vol. 34, N 2. P. 604-611.

62. Вдовенко В.М., Гуриков Ю.В, Легин Е.К. Термодинамика двухструктурной модели воды // Журн. структур. химии. 1966. Т. 7, № 6. С. 819-824.

63. Bernal J.D., Fowler R.H. A theory of water and ionic solution with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions // J. Chem. Phys. 1933. Vol. 1, N 2. P. 545-548.

64. Pople J.A. Molecular association in liquids. II. A theory of the structure of water // Proc. Roy. Soc. 1951. Vol. 205. P. 163-178.

65. Stewenson D.P. On the monomer concentration in liquid water // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 69, N 7. P. 2145-2152.

66. Наберухин Ю.И. Некоторые соображения о структуре воды // Свободнорадикальные состояния в химии: сб. Новосибирск: Наука, 1972. С. 224-235.

67. Горбунов Б.З., Наберухин Ю.И. О концентрации мономеров в жидкой воде. Критический обзор спектроскопических результатов // Журн. структур. химии. 1975. Т. 16, № 4. С. 703-723.

68. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. Обоснование непрерывной модели строения воды посредством анализа температурной зависимости колебательных спектров // Журн. структур. химии. 1980. Т. 21, № 3. С. 95-105.

69. Сырников Ю.П. Двухструктурная модель и теплоемкость воды // Структура и роль воды в живом организме. Л., 1968. С. 11-20.

70. Геликман М.Б., Горбатый Ю.Е. Аномальный характер внутреннего давления жидкой воды // Журнал структурной химии. 1975. Т. 16, № 6. С. 1019-1026.

71. Зацепина Г.Н. Свойства и структура воды. – М.: Изд-во МГУ, 1974. 167 с.

72. Злобин В., Нянишкене В., Путинцев Н. Экосистемы водорослей в изменяющихся условиях среды обитания (теория эксперимент. предложения) / под ред. А. Меркиса. Вильнюс: Мокслас, 1987. 296 с.

73. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 208 с.

74. Юхневич Г.В. Структура жидкой воды и её колебательный спектр. Киев. Препринт ИТФ-86-102 р. 23 с.

75. Bernal J. D. Bakerian Lecture, 1962. Structure of Liquids // Proc. Roy. Soc. London, ser. A. 1964. Vol. 280, N 1382. P. 299-322.

76. Жуковский А.П. Спектроскопическое подтверждение континуальной модели воды // Журн. структур. химии. 1976. Т. 17, № 5. С. 931-932.

77. Наберухин Ю.И. Проблемы построения количественной модели строения воды // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25, № 2. С. 60-67.

78. Юхневич Г.В. Структура и организация воды // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25, № 2. С. 71-72.

79. Wall T.T., Hornig O.P. Raman intensities of HDO and structure in liquid water // J. Chem. Phys. 1965. Vol. 43, N 6. P. 2079-2087.

80. Falk M., Ford T.A. Infrared spectrum and structure of liquid water // Canad. J. Chem. 1966. Vol. 44, N 14. P. 1699-1707.

81. Falk M., Giguere P.A. Infrared spectrum of the H_3O^+ ion in aqueous solutions // Proc. Roy. Soc. 1965. Vol. 287, N 1410. P. 1195-1264.

82. Ефимов Ю.Я., Наберухин Ю.И. О корреляции между длиной водородного мостика и постоянной валентного колебания ОН-группы в системах с водородными связями // Журн. структур. химии. 1971. Т. 12, № 4. С. 591-600.

83. Efimov Yu.Ya., Naberukhin Yu.I. The Fluctuation Hypothesis of Hydrogen Bonding. I. General Discussion // Mol. Phys. 1975. Vol. 30, N 6. P. 1621-1625.

84. Займан Дж. М. Модели беспорядка: Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем /пер. с англ. под ред. В.Л. Бонч-Бруевича. М.: Мир, 1982. 591 с.

85. Эфрос А. Л. Физика и геометрия беспорядка. М.: Мир, 1982. 175 с.

86. Ландсберг Г.С., Ухолин С.А. частота колебания гидроксильной группы метилового алкоголя и её зависимость от плотности // Докл. АН СССР. 1937. Т. 16, № 8. С. 388-399.

87. Ухолин С.А. Зависимость комбинационного спектра воды от плотности и давления // Докл. АН СССР. Т. 16, № 8. С. 399-401. (№31)

88. Ландсберг Г.С., Барышанская Ф.С. Комбинационное рассеяние света в кристаллических гидроокисях и водородная связь // Изв. АН СССР. сер. физ. 1946. Т. 10, № 5-6. С. 509-522.

89. Месяц Л.С. Теория и расчёт колебаний молекул. Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 432 с.

90. Грибов Л.А. Теория интенсивностей в инфракрасных спектрах многоатомных молекул. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. 168 с.

91. Грибов Л.А. Введение в теорию и расчёт колебательных спектров многоатомных молекул. Л.: Изд-во ЛГУ, 1965. 124 с.

92. Юхневич Г.В. Колебательный спектр молекул воды, возмущенной водородной связью // Оптика и спектроскопия: сб. статей. 1963. Т. 2. С. 223-231.

93. Юхневич Г.В. Применение инфракрасной спектроскопии для определения OH-, OH₂- и OH₃-группировок // Успехи химии. 1963. Т. 32, № 11. С. 1397-1423.

94. Юхневич Г.В. Структура и межчастичные взаимодействия в водных растворах при высоких параметрах состояния с позиций спектральных и дифракционных исследований // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях: межвуз. сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 75-83.

95. Shiffer J., Horning D.F. Vibration dynamics in water: A New Interpretation of the Infrared Spectrum of the Liquid // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 49, N 9. P. 4150-4160.

96. Walrafen G.E. Raman Spectral Studies of Water Structure // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 40, N 11. P. 3249-3256.

97. Walrafen G.E. Raman Spectral Studies of HDO and D₂O // J. Chem. Phys. 1968. Vol. 48, N 1. P. 244-251.

98. Walrafen G.E., Colles M.I. Stimulated and Spontaneous Raman Scattering from Water and Aquous solutions // Appl. Spectr. 1971. Vol. 25, N 1. P. 142.

99. Walrafen G.E. Raman and Infrared Spectral Investigation of Water Structure // Water: A Comprehensive Treatise / Ed. F. Franks. N.Y.: Plenum Press, 1973. Vol. 1. P. 151-214.

100. Вигасин А.А., Юхневич Г.В. Использование данных колебательной спектроскопии в структурных моделях жидкой воды // Теплофизические свойства веществ и материалов: сб. – М.: Изд-во стандартов, 1984. Вып. 21. С. 11-31.

101. Wyss H.R., Falk F. Infrared Spectrum of HDO in Water and in NaCl Solution // Canad. J. Chem. 1970. Vol. 48, N 4. P. 607-614.

102. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е. Инфракрасные спектры при высоких давлениях и температурах // Докл. АН СССР. 1973. Т. 210, № 1. С. 132-135.

103. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е., Эдельштейн В.М. Влияние температуры и давления на колебательно-вращательные спектры

надкритической фазы воды // Докл. АН СССР. 1974. Т. 214, № 2. С. 365-368.

104. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. Структурный фактор жидкой и надкритической воды при давлении 1000 бар и температурах от 298 до 773 К // Докл. АН СССР. 1981. Т. 260. С. 911-915.

105. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. Рентгенодифракционные исследования строения жидкой и надкритической воды при высоких температурах и давлениях. II Функции радиального распределения молекулярной плотности и парные корреляционные функции // Журн. структурной химии. 1983. Т. 24, № 3. С. 67-74.

106. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.Н. Влияние давления на ближнюю упорядоченность в жидкой воде // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. С. 903-906.

107. Горбатый Ю.Е. Возможности дифракционных методов в исследовании водных систем при высоких температурах и давлениях // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях. Межвуз. сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 83-96.

108. Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A. Aspects of the percolation process for hydrogen-bond networks in water // J. Chem. Phys. 1979. Vol.70, N 9. P. 4185-4193.

109. Geiger A., Stanley H.E. Low-density patches in the hydrogen-bond network of bond water-evidence from molecular-dynamics computer-simulations // Phys. Rev. Lett. 1982. Vol.49, N 24. P. 1749-1752.

110. Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н. Собственные структуры конденсированных сред. Машинное моделирование Ленард-Джонсовских систем. – Киев: АН СССР, Ин-т теор. физ., 1986. 32 с.

111. Пейн Г. Физика колебаний и волн. – М.: Мир, 1979. 389 с.

112. Fowler R.H., M.A. Statistical Mechanics. 2nd ed. Cambridge: Uni. Press. 1936, 864 p.

113. Яшкичев В.И. Модель коллективного движения молекул воды в воде: I. Частота активированных смещений молекул // Журн. структур. Химии. 1969. Т. 10, № 5. С. 780-785.

114. Шахпаронов М.И. Методы моделирования теплового движения молекул и строения жидкостей. – М.: Изд-во МГУ, 1963. 281 с.

115. Maxwell I.G. A treatise on electricity and magnetism. – Oxford: Clarondon Press, 1881. 435 p.

116. Дебай П., Закк Г. Теория электрических свойств молекул. – Л.- М.: ОТЛ, 1936. 144 с.

117. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: ИЛ, 1960. 1249 с.

118. Богородицкий Н.П., Волокобинский Ю.М. Воробьев А.А. Теория диэлектриков. – М.: Энергия, 1965. 344 с.
119. Михайлов И.П., Бурштейн Л.Л. Современные теории дипольной поляризации молекулярных конденсированных систем // Успехи физ. наук. 1961. Т. 74, вып.1. С. 83-102.
120. Усиков С.В. Электрометрия жидкостей. Л.: Химия, 1974. 144 с.
121. Валеев К.А., Иванов Е.Н. Вращательное броуновское движение // Успехи физ. наук. 1973. Т. 109, вып.1. С. 31-62.
122. Челидзе Т.Д., Деревенко А.И., Куриленко О.Д. Диэлектрическая спектроскопия гетерогенных систем. Киев: Наукова думка, 1977. 230 с.
123. Сырников Ю.П., Топология структуры и молекулярная динамика водных систем в широком интервале параметров состояния // Термодинамические свойства растворов при экстремальных условиях: межвуз. сб. науч. трудов. Иваново: ИХТИ, 1986. С. 58-66.
124. Сырников Ю.П. Современные представления о тепловом движении в жидкости и понятия положительной и отрицательной гидратации // Журн. структур. химии. 1984. Т. 25, № 2. С. 51-56.
125. Сырников Ю.П. Вязкость воды и понятие энергии активации // Химия и технология воды. Киев, 1980. № 6. С. 491-494.
126. Eyring H. Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates // J. Chem Phys. 1936. Vol. 4, Issue 4. P. 283-291.
127. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Издательство, 1948. 583 с.
128. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983. С. 98-132.
129. Смирнова Н.А. Решеточные модели жидкостей и растворов // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Я.М. Колотыркина. М.: Химия, 1984. С. 6-40.
130. Пучков Л.В., Саргаев П.М., Федоров М.К. Вязкость водных растворов КОН до 90°C // Журн. прикл. химии. 1970. Т. 46, №3. С. 677-680.
131. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость и структура воды / Известия вузов. Химия и химическая технология. 1978. Т. 21, вып.9. С. 1291-1293.
132. Саргаев П.М. Диэлектрические спектры и субмолекулярные образования воды. Рукопись деп. в ВИНТИ 07.03.91, № 998- 891. Л.: ЛВИ, 1991. 60 с.

133. Chu Shu-Yuan, Sposito Garrison. Singleparticle motions in liquid water // J. Chem. Phys. 1978. Vol. 69, N 6. P. 2539-2546.
134. Rolfe T.I., Rice S.A., Dancz J. A numerical study of large amplitude motion on a chain of coupled nonlinear oscillators // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 1. P. 26-33.
135. Давыдов А.С. Солитоны в молекулярных системах. Киев: Наук. думка, 1984. 288 с.
136. Заславский Г.М. Стохастичность динамических систем. М.: Наука, 1984. 271 с.
137. Лихтенберг А., Либерман М. Регулярная и стохастическая динамика. М.: Мир, 1984. 528 с.
138. Бернал Дж. Д. Геометрический подход к структуре жидкостей // Успехи химии. 1961. Т. 30, вып. 10. С. 1312-1323.
139. Бернал Дж. Д. Структура жидкостей // Над чем думают физики. Вып. 5: Квантовая макрофизика. М.: Наука, 1967. С. 117-127.
140. Бернал Дж. Д. О структуре жидкостей // Рост кристаллов. М.: Наука, 1965. Т. 5. С. 149-162.
141. Bernal J.D. The geometry of the structure of liquids // In: Liquids: Structure, properties, solid interactions / ed. T.J. Hughel. Amsterdam: Elsevier, 1965. P. 25-50.
142. Bernal J.D., Cherry I.A., Pinney J.L., Knight K.R. An optical machine for measuring sphere coordinates in random packings // J. Phys. E. Sci. Instr. L., 1970. Vol. 3. P. 338-390.
143. Pinney J.L. Modelling the structures of amorphous metals and alloys // Nature. 1977. Vol. 266, N 5600. P. 309-314.
144. Форстер Д. Гидродинамические флуктуации, нарушенная симметрия и корреляционные функции. М.: Атомиздат, 1980. 288 с.
145. Паташинский А.З., Шумило Б.И. Теория конденсированного вещества, основанная на гипотезе локального кристаллического порядка // Журн. эксперим. и теор. физики. 1985. Т. 89, № 1. С. 315-329.
146. Pinney J.L. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing // Proc. Roy. Soc. L. 1970. Vol. A. 319, N 1539. P. 479-493.
147. Slezov V.V. Theory of formation of second-phase particles as a result of diffusive saturation of solid solutions // J. Phys. Chem. Sol. 1983. Vol. 44, N 1. P. 13-21.
148. Thøgersen M., Fedorov D.V., and Jensen A.S. N-body Efimov states of trapped Bosons // Europhys. Lett. 2008. Vol. 83. P. 30012.

149. Efimov V. Energy Levels Arising from Resonant Two-Body Forces in a Three-Body System // Phys. Lett. 1970. Vol. B33, No. 8. P. 563-564.
150. Schirmacher W., Diezemann G., Ganter C., Harmonic vibrational excitations in disordered solids and the «boson peak» // Phys. Rev. Lett., 1998. Vol. 81. P. 136-139.
151. Hehlen B., Courtens E., Vacher R., Yamanaka A., Kataoka M., and Inoue K. Hyper-Raman Scattering Observation of the Boson Peak in Vitreous Silica // Phys. Rev. Lett. 2000. Vol. 84. P. 5355-5358.
152. Yamamuro O., Harabe K., Matsuo T., Takeda K., Tsukushi I., Kanaya T. Boson peaks of glassy mono- and polyalcohols studied by inelastic neutron scattering // J. Phys.: Condens. Matter. 2000. Vol.12. P. 5143-5154.
153. Taraskin S.N., Loh Y.L., Natarajan G., Elliott S.R. Origin of the boson peak in systems with lattice disorder// Phys. Rev. Lett. 2001. Vol. 86. P. 1255-1258.
154. Gurarie V., Altland A. Phonons in random elastic media and the boson peak // Phys. Rev. Lett. 2005. Vol. 94, iss. 24, AN.245502.
155. Vainer Yu.G., Naumov A. V., Bauer M., and Kador L. Experimental evidence of the local character of vibrations constituting the Boson peak in amorphous solids // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97, N 18. Art. no.185501.
156. Sceats M.G., Rice S.A., A random network model calculation of free energy of liquid water // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, No. 111. P. 6183-6191.
157. Путинцев Д. Н., Путинцев Н. М. Теплоемкость и тепловое расширение воды // Вестник МГТУ. 2003. Т. 6. № 1. С. 155-158.
158. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Ч.1. М.: Мир, 1978. 806 с.
159. Volmer M., Weber A. Keimbildung im ubersattigten Gebilden // Z. Phys. Chem. 1926. Bd. 119, N 3/4. S. 277-301.
160. Volmer M., Flood H, Tropfohen bildung im Dampfen // Z. Phys. Chem. 1934. Bd. A 170, N 3/4. S. 273-285.
161. Becker R., Doring W. Kinetische Behandlung der Keimbildung im ubersattigten Dampfer // Ann. Phys. 1935. Bd. 24, N 5. S. 719-752.
162. Lothe J., Pound G.M. Reconsiderations of nucleation theory // J. Chem. Phys. 1962. Vol. 36, N 8. P. 2030-2085.
163. Feder J., Ruasel K.C., Lothe J., Pound G.M. Homogeneous nucleation and growth of dropletets in vapors // Adv. Phys. 1966. Vol. 15, N 57. P. 111-178.

164. Fletcher M.H. The Chemical Physics of Ice. Cambridge: Univ. Press. 1970. Chapt. 2. 271 p.
165. Turuball D., Cohen M. Crystallisation and glass formation // Modern Aspects of the Vitreous State. Ch. 3. / J.D. Mackenzie ed. L.: Butterworth, 1960. P. 38-62.
166. Burton J.J. On the validity of homogeneous nucleation theory // Acta Metallurgy 1973. Vol. 21, N 9. P. 1225- 1232.
167. Burton J.J. Configuration, energy and heat capacity small spherical clusters of-atoms // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52, N 1. P. 345-352.
168. Burton J.J. Free energy of small face centered cubic clusters of atoms // J. Chem. Soc. Farady Trans. 2. 1973. Vol. 69, N 4. P. 540-550.
169. Briant C.L., Burton J.J. Molecular dynamics study of water micro-clusters // J. Chem. Phys. 1975. Vol. 63, N 8. P. 3327-3333.
170. Braint C.L., Burton J.J. Molecular dynamics study of effects of ions on water microclusters // J. Chem. Phys. 1976. Vol. 64, N 7. P. 2388-2895.
171. Stillinger F.H., Rahman A. Improved stimulation of liquid water by molecular dynamic // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, N 4. P. 1545-1557.
172. Tolmen R.C. The effect of droplet size on surface tension // J. Chem. Phys. 1949. Vol. 17, N 3. P. 333-337.
173. Plummer P.L.M., Hale B.M. Molecular model for prenucleation water clusters // J. Chem. Phys. 1972. Vol. 56, N 9. P. 4329-4334.
174. Dall M., Lund L.H., Plummer P.L.M., Kassner J.L., Hale B.N. Theory of Nucleation of Water. I. Properties of some clathratelike cluster structures // J. Coll. Infr. Sci. 1972. Vol. 39, N 1. P. 65-78.
175. Volmer M. Zur Theorie der lyophilen Kolloide // Z. Phys. Chem. 1927. Bd. 125, N 1/2. S. 151-157.
176. Volmer M. Die Kolloide Natur von Flüssigkeitsgemischen in der Umgebung des kritischen Zustandes. 2. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1957. Bd. 207, N 5/6. S. 307-320.
177. Mayer J. Harrison S. Statistical mechanics of condensing systems. 3, 4. // J. Chem. Phys. 1933. Vol. 6, N 1. P. 87-104.
178. Rice O. Introduction to the symposium on critical phenomena: General consideration of critical phenomena // J. Phys. Colloid. Chem. 1950. Vol. 54, N 9. P. 1293-1305.
179. Русанов А.И., Щукин Е.Д., Ребиндер П.А. К теории диспергирования. I. Термодинамика монодисперсных систем / Коллоидн. журнал 1968. Т. 30, № 5. С. 573-580.

180. Русанов А.И., Куни Ф.М., Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. К теории диспергирования. 2. Диспергирование в вакууме. 3. Диспергирование в жидкой среде // Коллоидн. журн. 1968. Т. 30, № 5. С. 735-753.
181. Русанов А.И., Куни Ф.М. О равновесии полидисперсных систем // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185, № 2. С. 386-389.
182. Куни Ф.М., Русанов А.И. Статистическая теория агрегатного равновесия // Теор. и мат. физика. 1970. Т. 2, № 2. С. 265-268.
183. Русанов А.И. Поверхностное натяжение мицелл и распределения по размерам // Успехи коллоидн. химии: сб. науч. трудов. Киев: Наукова думка, 1983. С. 139-150.
184. Шукин Е.Д., Амелина Е.А., Яминский В.В. О термодинамической устойчивости дисперсных систем // Докл. АН СССР. 1981. Т. 258, № 2. С. 419-423.
185. Шукин Е.Д. Лиюфильность и самопроизвольное диспергирование // Успехи коллоидн. химии: сб. науч. трудов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 35-47.
186. Шахпаронов М.И., Тумасян А.Б., Штангеев А.Л., Максимова Т.Н., Усачева Т.М., Лифанова Н.В., Выдрин С.Н. Проблемы молекулярной теории мицеллообразования в водных и неводных растворах // Успехи коллоидн. химии: сб. науч. трудов. – Киев: Наук. думка, 1983. С. 151-180.
187. Каневский И.М., Швецов О.К. К теории равновесных диспергированных систем // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57, вып.1. С. 206-208.

Литература к главе 2

188. Onsager L. Electric Moments of Molecules in Liquids // J. Am. Chem. Soc., 1936. Vol. 58, N.8. P. 1486-1493.
189. Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение. М.: ГЭМ, 1959. 376 с.
190. Саргаев П.М. Структура и кристаллизация воды. Рукопись деп. в ВИНТИ 06.05.91, № 1853-В91. – Л.: ЛВИ, 1991, 70 с.
191. Саргаев П.М. Вязкость и субмолекулярные образования воды. Рукопись деп. в ВИНТИ 09.01.92, № 93-В92. – Л.: ЛВИ, 1991, 61 с.
192. Саргаев П.М., Кочнев И.Н., Кукуй Л.М., Чурина С.К., Попов Ю.В., Кукуй Д.Л. Вода как химическое соединение и основа биологических жидкостей // Материалы международного конгресса – Вода: экология и технология, Москва, 6-9 сент. М., 1994. Т. 4. С. 1148-1159.

193. Саргаев П.М. Некоторые аспекты экспресс-диагностики мастита // Ветеринарная практика. 1997. № 2. С. 27-33.
194. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Кластеры суть структуры жидкого состояния воды // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2007. No. 7(26). С. 112-126.
195. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Синергетика структурных единиц и термодинамические свойства D₂O жидкости // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. No. 9(48). С. 44-60.
196. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Синергетика структурных единиц и равновесие двух типов молекул жидкого метана // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2010. No. 122. С. 73-84.
197. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Синергетика структурных единиц и обратимые переходы идеальный «квантовый газ – конденсат» жидкого этана // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2010. No.135. С. 69-81.
198. Sargaeva N., Sargaev P. The synergy of structural units and ideal quantum gas – condensate reversible transitions of liquid ethane // Izvestia: Herzen University Journal of Humanities & Sciences. 2011. No.138. P. 65-76.
199. Kohlrausch F., Heydweiller A. // Ztschr. phys. Chem. 1894. Bd. 14. S. 317–330.
200. Гиббс Дж. Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука, 1982. 584 с.
201. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: ИЛ., 1960. 586 с.
202. Мюнстер А. Химическая термодинамика. – М.: Мир, 1971. 295 с.
203. Смирнова Н. А. Методы статистической термодинамики в физической химии. М.: Высш. школа, 1982. 455 с.
204. Laplace P. Traite de mecanique celeste. T. 4. P.: 1805. 372 p.
205. Quincke G. Ueber die Entfernung, in welcher die Molecularkräfte der Capillarität noch wirksam sind // Ann. Physik. 1869. Vol.137. S. 402-414.
206. Tait P.G. Report on some the physical properties of freshed see water // Phys. Chem. Voy. H.M.S. Challenger, 1889. P. 1-76.
207. Haward A.T.J. Compressibility equations for liquids: a comparative study // Brit. J. Appl. Phys. 1967. Vol. 18. P. 965-977.
208. Gibson R.E. The influence of concentration on the compressions of aqueous solution of certain sulfates and a note on the representation of

the compressions of aqueous solutions as a function of pressure // J. Am. Chem. Soc. 1934. Vol. 56. P. 4-14.

209. Харнед Г., Оуэн Б. Физическая химия растворов электролитов / пер. с англ. И.И. Лепиловой, М.С. Стакановой; под ред. Н.Ф. Капустинского. М.: И.Л., 1952. 626 с.

210. Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М., Шевченко М.А. Справочник по свойствам, методам анализа и очистке воды. Т. 1. Киев: Наукова думка, 1980. 680 с.

211. Химическая энциклопедия / ред. И.Л. Кнунянц. – М.: Сов.энцикл., 1988. Т. 1. 623 с.

212. Перри Дж. Справочник инженера-химика. – Л.: Химия. 1969. Т. 1. 640 с.

213. Саргаев П. М. Проявление структуры воды в электрофизических свойствах биосистем и методы мониторинга: автореф. диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. СПб., 1999. 39 с.

214. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release.

215. Годнев И.Н. Вычисление термодинамических функций по молекулярным данным. М.: Гостехиздат, 1956. 419 с.

216. Пиментел Дж., Мак-Клеллан А. Водородная связь. М.: Мир, 1964. 463 с.

217. Бахшиев Н.Г. Введение в молекулярную спектроскопию. 2-е изд. Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. 216 с.

218. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике. – М.: Наука, 1980. 512 с.

219. Kell G.S. Density, thermal expansivity, and compressibility of liquid water from 0° to 150°C: Correlations and tables for atmospheric pressure and saturation reviewed and expressed on 1968 temperature scale // J. Chem. Eng. Data. 1975. Vol. 20, N.1. P. 97-105.

220. Мелвин-Хьюз Э.А. Физическая химия. М.: Изд-во Ин. лит. 1962. Т. 1. 519 с.

221. Саргаева Н.П. Особенности переноса импульса в жидких металлах // Материалы четвёртой Санкт-Петербургской ассамблеи молодых учёных и специалистов: тезисы докладов. СПб. 1999. С. 71-72.

222. Stanley H. E. and Teixeira. Interpretation of the unusual behavior of H₂O and D₂O at low temperatures: Tests of a percolation model // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 73, No. 4. 1 Oct. P. 3404-3422.

223. Robin L. Blumberg and H. Eugene Stanley. Connectivity of hydrogen bonds in liquid water // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 80, No. 10, 15 May. P. 5230-5241.

224. Hagler A. T., Scheraga H.A., Nemety G. Structure of Liquid Water. Statistical Thermodynamic Theory // Chem. Phys. 1972. Vol. 76, № 22. P. 3229-3243.

225. Hippel A.R. von (editt.) Dielectric materials and applications. N.-Y.: M. II. Press Technology, 1954. 438 p.

226. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд. ХГУ, 1959. 958 с.

227. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. М.- Л.: Химия, 1965. 159 с.

228. Глинка Н.Л. Общая химия. Л.: Химия, 1988. 704 с.

229. Макс Борн Атомная физика. М., 1967. 493 с.

230. Справочник химика. – М. – Л.: ГНТИ Хим. лит., 1963.

231. Гельперин И.И., Зелькович Г.М., Рапопорт Л.Л. Справочник по разделению газовых смесей методом глубокого охлаждения. – М.: ГНТИ Хим.лит., 1963. 512 с.

232. Вукалович М.П., Ривкин А.О., Александров А.А. Таблицы термодинамических функций воды и водяного пара. – М.: Изд-во стандартов, 1969. 408 с.

233. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. - М., 1980. 328 с.

234. Manson JE, Cagle FW, Eyring H. The inactivation of growth-promoting dislocations with temperature, pressure, and poisons // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 1958. Feb. Vol. 44, N. 2. P. 156-162.

235. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость и температурная зависимость гидратации ионов в водных растворах от 298 К до 548 К // Тезисы докл. 5 Всесоюзной Менделеевской дискуссии, 10-12 окт. 1978. Л.: «Наука» Ленинградское отделение, 1978. С. 161-162.

236. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость и температурная зависимость гидратации ионов в водных растворах при температурах от 25°C до 275°C // Журн. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 5. С. 1189-1194.

237. Барон Н.М., Щербя М.У. Вязкость, плотность и электропроводность водных растворов NaOH при низких температурах // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42, № 9. С. 2128-2131.

238. Машовец В.П., Пучков Л.В., Саргаев П.М., Федоров М.К. Установка для измерения вязкости растворов электролитов при температурах до 275° // Журн. прикл. химии. 1971. Т. 44, № 1. С. 90-94.

239. Машовец В.П., Пучков Л.В., Саргаев П.М., Федоров М.К. Вязкость растворов гидроокисей лития, натрия и калия до 275° // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 44, № 5. С. 992-996.
240. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость растворов нитратов лития, натрия и калия (и аммония) при температурах до 275° // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 44, № 12. С. 2637-2640.
241. Пучков Л.В., Саргаев П.М. Вязкость растворов сульфатов лития, натрия и калия при температурах до 275° // Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47, № 1. С. 96-98.
242. Пучков Л.В. Влияние температуры на свойства и строение водных растворов электролитов: автореф. диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. Л., 1974. 40 с.
243. Саргаева Н.П. Масс-спектрометрия в диагностике животных и человека // Материалы научной международной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПГАВМ. – СПб.: изд-во СПГАВМ, 2005. С. 81-83.
244. Шавлов А.В. Механизм межфазной электризации при испарении и конденсационном росте льда // Криосфера Земли. 2008. Т. XII, № 2. С. 52–59.
245. Корн Г., и Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. Физмат, 1968. 832 с.
246. Левич В.Г. Курс теоретической физики. Т1. М.: Изд-во «Наука», 1969. 912 с.
247. Мелвин-Хьюз Э.А. Кинетика и равновесие химических реакций в растворе: пер. с англ. – М.: Химия, 1975. 471 с.
248. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: Химия, 1968. 352 с.
249. Сивухин Д.В. Общий курс физики // Оптика. М.: Наука, 1980. 752 с.
250. Каримов И.Ш. Теоретическая механика / e-mail: KarimovI@rambler.ru
251. Hughes D.J., Palevsky H., Kley W., Tunkelo E. Atomic motions in Water by Scattering of cold neutrons // Physical Rev. 1960. Vol. 119, No. 3. P. 872-881.
252. Рудаков Е.С. Понятие о свободной энергии межмолекулярного взаимодействия // Изв. Сиб. отд-ние АН СССР. Серия хим. наук 1963. N. 3, вып. 1. С. 115-124.

253. Саргаева Н.П., Саргаев П.М., Луцко Т.П. Распределение молекул на фракции в структуре внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины / Сб. научных трудов СПГАВМ. СПб., 2006. № 138. С. 76-77.

254. Дебай, П. Полярные молекулы. М.: Гостехиздат, 1931. 246 с.

255. Вукс, М. Ф. Электрические и оптические свойства молекул и конденсированных сред. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. 332 с.

256. Маэно, Н. Наука о льде. М.: Мир, 1988. 229 с.

257. Auty, R. P., Cole R. H. Dielectric properties of ice and solid D₂O // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20, № 8. P. 1309-1314.

258. Свищев, И. М. Диэлектрическая проницаемость полярной жидкости. Влияние межмолекулярных взаимодействий на дипольные ориентации // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66, № 6. С. 1537-1541.

259. Чекалин Н.В., Шахпаронов М.И. Исследование диэлектрической релаксации в воде // Физика и физико-химия жидкостей: сб. / под ред. М.И. Шахпаронова и Л.П. Филиппова. М., 1972. Вып. 1. 246 с.

260. Набоков О.Ф., Любимов Ю.Ф. Комплексная диэлектрическая проницаемость и диэлектрическая релаксация тяжелой воды вдоль кривой сосуществования // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59, № 9. С. 2639-2641. Температурная зависимость диэлектрической релаксации воды вдоль кривой насыщения // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 1. С. 206-211.

261. Neumann M. The dielectric constant of water. Computer simulations with the MCY potential // J. Chem. Phys. 1985. Vol.82, N 12. P. 5663-5672.

262. Sciortino F., Sastry S. Sound propagation in liquid water: The puzzle continues // J. Chem. Phys. 1994. Vol.100, N 5. P. 3881-3893.

263. Bottreau A.M., Moreau J.M., Laurent J.M., Marzat C. A method analyzing the dielectric relaxation spectra of mixtures by decomposition into Debye elementary domains. Application to the study of the water spectrum // J. Chem. Phys. 1975. Vol.62, N 2. P. 360-365.

264. Щербakov В.В. Дисперсия высокочастотной проводимости полярных растворителей // Электрохимия. 1994. Т. 30, № 11. С. 1367-1373.

265. Фрëлих Г. Теория диэлектриков. М.: Изд-во Иностран. лит. 1960. 251 с.

266. Fatuzzo E., Mason P.R. A calculation of the complex dielectric constant of polar liquid by the librating molecule method // Proc. Phys. Soc.

1967. Vol. 90. P. 729-740. A theory of dielectric relaxation in polar liquids // Proc. Phys. Soc., 1967. Vol. 90. P. 741-750.

267. Вукс М.Ф. Феноменологическая теория поляризации неассоциированных дипольных жидкостей и сравнение с опытными данными // Журн. физ. химии. 1969. Т. 43. № 9. С. 2208-2213.

268. Вукс М.Ф. Диэлектрическая поляризация неассоциированных жидкостей в том числе и воды // Журн. структурн. Химии. 1971. Т. 12, № 1. С. 3-7.

269. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. Киев: Наукова думка, 1991. 661 с.

270. Sceats M.G., Stavola M., Rice S.A. A zeroth order random network model of liquid water // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, N 8. P. 3927-3938.

271. Scarey J.N., Fenn J.N. Clustering of water on hydrogen in a super-some free jet expansion // J. Chem. Phys. 1974. Vol. 60, № 12. P. 5282-5288.

272. Агафонов В.М., Труфанов Н.А. Диэлектрическая проницаемость полярных диэлектриков. Вода // Журн. физ. химии. 1990. Т. 64, № 1. С. 203-209.

273. Левин В. Диэлектрометрия и равновесные свойства жидкостей (индивидуальные полярные жидкости) // Физика и физикохимия жидкостей. М., 1972. Вып. 1. С. 176-190.

274. Преждо В.В, Ващенко Е.В, Преждо О.В. Межмолекулярная водородная связь и электрические свойства молекул // Химическая физика. 1993. Т. 12, № 7. С. 883-896.

275. Нетушил А.В, Жуховиий Б.Я., Кудин В.Н., Парнини Е.П. Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.: ГЭИ, 1959. 480 с.

276. Ахадов Я.Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука, 1977. 400 с.

Литература к главе 3

277. Урбан В.П., Найманов И.Л. Болезни молодняка в промышленном животноводстве. М.: Колос, 1984. 207 с.

278. Саргаев П.М. Проявление структуры воды в электрофизических свойствах биосистем и методы мониторинга: диссертация на соискание учёной степени доктора химических наук / СПбГАВМ-СПбТИ(ТУ). СПб., 1999. 234 с.

279. Тепел А. Химия и физика молока / пер. с нем. Л.Ф. Теречек. М.: Пищепром, 1979. 623 с.
280. Родионов Н.Н., Максимова О.Е. Содержание натрия, калия и кальция в молоке при некоторых физиологических состояниях коров на ранней стадии субклинического мастита // Сб. трудов ЛВИ. 1984. Вып. 79. С. 68-72.
281. Позтапная биотехнология профилактики мастита у молочного скота: методические рекомендации. Л.: ЛВИ, 1987. 12 с.
282. Мутовин В.И. Борьба с маститами коров. М.: Колос, 1974. 255 с.
283. Карташова В.М., Иващура А.И. Маститы коров. М.: Агропромиздат. 1988. 256 с.
284. Васильева Е.А. Биохимия сельскохозяйственных животных. М.: Россельхозиздат, 1982. 254 с.
285. Сорокина О.Ф. Влияние молока коров, болеющих субклиническим маститом на молочный процесс // Тезисы докл. научной конференции по вопросам микробиологии. Вологда, 1964. С. 34-39.
286. Костов Л., Джуров Ц. Гигиена молока // Материалы междуна-родн. симпозиума 5-7 сент. 1968. Будогощ: Изд. НРБ, 1968. С. 37-42.
287. Афонский С.И. Биохимия животных. М.: Высш. шк., 1970. 612 с.
288. Вишняков С.И. Межклеточный обмен электролитов и его изу-чение в связи с заболеванием с-х животных. Воронеж: Центр.-черно-зём. кн. изд., 1972. С. 87-96.
289. Mattila T. Diagnostic problems in bovine mastitis // Acad. Diss.: Helsinki, 1985. 100 p.
290. Лигерс Я.А. Новый метод в диагностике скрытых воспалений вымени коров // Маститы и болезни обмена веществ сельскохозяй-ственных животных / Информ. материалы МСХ Лат. ССР. Рига, 1973. С. 11-12.
291. Schulz R.D., Assunmaa S.K. Ordered water and the ultrastructure of the cellular plasma membrane // Rec. Prog. Surface Sci. 1970. Vol. 3. P. 291-332.
292. Кларксон Д. Транспорт ионов и структура растительной клетки / пер. с англ. под ред. Д.В. Вахмистрова. М.: Мир. 1978. 368 с.
293. Де Робертис Э., Новинский В., Саэс Ф. Биология клетки. М.: Мир, 1973. 487 с.
294. Робинсон Дж. Б. Выделение и состав мембран // Биологиче-ские мембраны / пер. с англ. под ред. В.П. Скулачева. М.: Атомиздат, 1979. 232 с.

295. Broadbent S.B., Hammersley J.M. Percolation processes. I. Crystals and mazes // *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 1957. V. 53. Part 3. P. 629-641.
296. Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A. Aspects of percolation process for hydrogen-bond networks in water // *J. Chem. Phys.* 1979. Vol. 70, N 9. P. 4185-4193.
297. Skou, J.C., Esmann, M., The Na, K-ATPase // *J. Bioenergetics and Biomembranes*. 1992. Vol. 24. P. 249-261.
298. Lutsenko, S., Kaplan, J.H., Organisation of p-type ATPases: Significance of structural Diversity // *Biochemistry*. 1995. Vol. 34. P. 15607-15613.
299. Moller, J.V., Juul, B., le Maire, M. Structural Organization, Ion Transport, and Energy Transduction of p-type // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1996. Vol. 1286. P. 1-51.
300. Becq F. Ionic channel rundown in membrane patches // *Biochimica et Biophysica Acta*. 1996. Vol. 1286. P. 51-63.
301. Белоков С.В., Платов А.В. Нефелометрический анализ температур- и осмоадаптированных дрожжей *Saccharomyces crevisiae* как предварительная оценка их криоустойчивости // *Биотехнология*. 1997. № 4. С. 55-57.
302. Адеева В.И., Крылов И.А., Манаков М.Н. Фосфорилирование аденозина клетками пивных дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*. I. Биосинтез аденозинтрифосфата // *Биотехнология*. 1998. № 3. С. 28-34.
303. Манаков М.Н., Крылов И.А., Адеева В.И. Фосфорилирование аденозина клетками пивных дрожжей *Saccharomyces carlsbergensis*. II. Биосинтез аденозинмонофосфата и аденозиндифосфата // *Биотехнология*. 1998. № 3. С. 35-39.
304. Адамова В.С., Конопатов Ю.В., Саргаев П.М. Катионный состав молока в норме и патологии молочной железы коров // *Материалы научной конференции «Актуальные проблемы ветеринарии»*. СПб.: СПВИ, 1994. С. 84-85.
305. Саргаев П.М., Штегман В.Я., Адамова В.С., Носков Г.Н. Показатели концентраций ионизированных кальция и натрия в крови здоровых и больных диареей телят в раннем постнатальном периоде // *Инфекционные болезни с-х. животных и птиц: сб. научн. трудов ЛВИ: Л.: ЛВИ, 1987. Вып. 87. С. 88-91.*
306. Саргаев П.М., Звягина А.Б. Структурные единицы воды в условиях гипертермии // *Материалы научной конференции СПВИ «Актуальные проблемы ветеринарии»*. СПб.: СПВИ, 1994. С. 82-83.

307. Прессман В.К. Ионифоры – хелатирующие агенты для щелочных металлов // В кн. Неорганическая биохимия / под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 246-273.

308. Мелких А.В., Селезнёв В.Д. Эффективность превращения энергии в процессе активного транспорта ионов в биомембране // Биофизика. 1994. Т. 39, вып. 2. С. 337-344.

309. Lawaczek F.H. Ueber Zahigkeit und Zahigkeitsmessung // Zeitschrift des Vereines Deutscher ingenieure. 1919. B. 63, № 29. S. 677-682.

310. Носкова Т.А, Гайдук В.И. Связь спектров поглощения с вращательным движением жидкой и связанной воды // Биофизика. 1996. Т. 41, вып. 3. С. 565-582.

311. Буравцев В.Н., Гуревич А.В., Макарова Т.И. Стабилизация проводящего канала в бислойных мембранах электрическим полем // Биофизика. 1994. Т. 39, вып. 2. С. 351-356.

312. Туров В.В., Покровский В.А., Чуйко А.А. Влияние сывороточного альбумина на температуру образования эвтектик в бинарных растворах органических соединений // Биофизика. 1994. Т. 39, вып. 6. С. 988-992.

313. Глущтейн А.А. Низкочастотные колебания проводимости в воде и водных растворах хлоридов натрия и калия // Биофизика. 1996. Т. 41, вып. 3. С. 559-563.

314. Саргаев П.М. Структурные особенности воды в электрофизическом контроле нативных клеток // Материалы научно-производственной конференции, посвящённой 190-летию высшего ветеринарного образования в России и 100-летию ветеринарной науки (ветеринарной лаборатории в Петербурге). Ч. 2. СПб.: СПГАВМ, 1998. С. 60-61.

315. А.С. СССР № 1821103, МКИ G01N27/06. Саргаев П.М., Седых Н.В., Вырский О.В., Степанов Г.С. Устройство для экспресс-диагностики мастита у коров // БИ. 1993. № 22.

316. Саргаев П.М., Саргаева Н.П., Луцко Т.П. Связность некоторых систем с позиций теории перколяции // Актуальные проблемы ветеринарной медицины / Сб. научных трудов СПГАВМ. СПб., 2001. № 133. С. 103-105.

317. Грилихес М.С., Филановский Б.К. Контактная кондуктометрия. Л.: Химия, 1980. 175 с.

318. Волькенштейн М.В. Биофизика. М.: Наука, 1988. 590 с.

319. Вайнреб Г.Е., Харканен В.Н. О новом явлении, индуцированном ион-конформационным взаимодействием в каналах биомембран //

Биофизика. 1995. Т. 40, вып. 1. С. 86-94.

320. Чижевский А.Л. Структурный анализ движущейся крови. М.: Изд АН СССР, 1959. 474 с.

321. Schultz R.D., Assunmaa S.K. Order water and the ultrastructure of the cellular plazma membrane // *Rec. Prog. Suface Sci.* 1970. Vol. 3. P. 291-332.

322. Уэбб Л. Ингибиторы ферментов и метаболизма. М.: Мир. 1966. 862 с.

323. Букингем Д.А. Структура и стереохимия координационных соединений // *Неорганическая биохимия* / под ред. Г. Эйхгорна. М.: Мир, 1978. Т. 1. С. 17-88.

324. Solomon A. K. Physiology of the cell membrane // *J. Chem. Phys.* 1960. Vol. 43, N. 5. Part 2, Suppl 1. P. 1.

325. Goldstein D.A., Solomon A. K. Determination of equivalent pore radius for human red cells by osmotic pressure measurements // *J. Gen. Physiol.* 1960. Vol. 44. P. 11-17.

326. Stein W.D. The Movement of Molecules across Cell Membranes. N. Y.: Academic Press. 1967.

327. Волков В.А. Применение ультразвука для изучения мицеллообразования // *Коллоидн. журн.* 1970. Т. 32, № 1. С. 141-143.

328. Волков В.А. Определение размера гидратированных мицелл // *Коллоидн. журн.* 1970. Т. 32, № 2. С. 304-306.

329. Temkin R.J., Paul W., Connell G.A.N. Amorphous germanium. 2. Structural properties // *Adv. Phis.* 1973. Vol. 22, N 5. P. 581-642.

330. Рудаков Е.С. Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск: Наука, 1968. 255 с.

331. Narten A.H., Levy H.A. Liquid Water: Molecular Correlation Functions from X-Ray Diffraction // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55, N. 5. P. 2263-2269.

332. Скитс М.Г., Райс С.А. Аморфная твёрдая вода и её связь с жидкой водой. Модель неупорядоченной сетки для воды // *Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °C* / под ред. Ф. Франкса. Киев: Наукова думка, 1985. С. 76-173.

333. Эйнштейн А. Собрание научных трудов: в 4 т. / под ред. И.Е. Тамма, А.Я. Смородинского и Б.Г. Кузнецова. М.: Наука, 1966. Т. 3. 632 с.

334. Smith A.B. Preface // *Tetrahedron.* 1996. Vol. 52, N 14. P. 5257.

Литература к главе 4

335. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Особенности движения молекул и комплексообразование в водных растворах // Всеросс. симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»: тез. докл. Красноярск, 2006. С. 192-193.

336. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Компонента инфинитных движений молекул в теплоемкости внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. науч. трудов. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2006. № 138. С. 74-75.

337. C.A. Angell, J.C. Tucker, Anomalous Heat Capacities of Supercooled Water and Heavy Water // Science. 1973. V.181. P. 342-344.

338. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Сверхмолекулярные соединения в кинетических свойствах внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: сб. научн. трудов. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2002. № 134. С. 99-101.

339. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Кластеры воды как доминанта структуры внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: сб. научн. трудов. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2004. № 136. С. 109-111.

340. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Непрерывное и дискретное в структуре внутренней среды организма // Материалы научной международной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАВМ. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2005. С. 80-81.

341. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Тепловое расширение и финитные движения молекул внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: сб. научных трудов СПбГАВМ. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2006. № 138. С. 72-73.

342. Саргаева Н.П., Саргаев П.М. Структура внутренней среды организма в экстремальных условиях // Материалы международной научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАВМ. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2006. С. 97-98.

343. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Особенности коммуникаций тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. – 2006. № 2. С. 43-46.

344. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Структура и теплоемкость тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. – 2006. № 3-4. С. 55-58.

345. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Моделирование особенностей структуры тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2006. № 3-4. С. 59-62.

346. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Влияние тяжелой воды на теплоемкость внутренней среды организма // Материалы международной научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПГАВМ. – СПб.: изд-во СПГАВМ, 2007. С. 74-75.

347. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Угловое распределение молекул тяжелой воды во внутренней среде организма // Материалы международной научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПГАВМ. – СПб.: изд-во СПГАВМ, 2007. С. 75-77.

348. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Моделирование конфигурационных особенностей тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2007. № 1. С. 80-83.

349. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Компоненты конфигурационной теплоемкости тяжелой воды во внутренней среде // Актуальные проблемы ветеринарной медицины / сб. науч. трудов СПГАВМ. – СПб.: изд-во СПГАВМ, 2007. № 139. С. 76-78.

350. Sargaeva N.P., Naymushin A.B., Puchkov L.V., Sargaev P.M. Liquid heavy water structure and heat capacity // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUSSIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1-6, 2007. P. 119-120.

351. Sargaeva N.P., Naymushin A.B., Puchkov L.V., Sargaev P.M. Vector component in the structure of heavy water // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUSSIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1-6, 2007. P. 120.

352. Sargaeva N.P., Naymushin A.B., Puchkov L.V., Sargaev P.M. The nature of heat capacity distinction of liquid D₂O and H₂O // 16 International Conference on Chemical Thermodynamics in RUSSIA (RCCT 2007) and 10 International Conference on The Problems of Solvation and Complex Formation in Solutions. Abstracts. Vol. 1. Suzdal, July 1-6, 2007. P. 121.

353. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Катионы тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2007. No. 3. С. 57-60.
354. Саргаева Н.П., Барышев А.Н., Саргаев П.М. Бозоно-фермионные контрасты синергетики структурных единиц жидких D_2O и H_2O // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2009. Т. 95. С. 120-133.
355. Климонтович Ю. Л. Статистическая физика. М.: Наука, 1982. 608 с.
356. Brigmann P.W. The thermal conductivity of liquids under pressure // Proc. of Americ. Acad. of Arts a. Sciences. 1923. Vol. 59, N. 7. P. 141.
357. Мустафаев Р.А. Теплофизические свойства углеводов при высоких параметрах состояния. М.: Энергия, 1980. 296 с.
358. Карапетянц М. Х. Химическая термодинамика. М.: Химия, 1975. 584 с.
359. Hammersley J.M. Percolation processes. II. The connective constant // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 642-645.
360. Путинцев Н.М. Физические свойства льда, пресной и морской воды: автореферат дис. доктора физ.-мат. наук. СПб., 1995. 43 с.
361. Morgan J., Warren B.E., X-Ray Analysis of the Structure of Water//J. Chem. Phys. 1938. Vol. 6, No. 11. P. 666-673.
362. Bjerrum N. Structure and properties of ice // Science. 1951. Vol. 115. P. 385.
363. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономарёвой – М.: ООО«ТИД«Аз-book», 2009. – 240 с.
364. Sceats M.G., Rice S.A. The enthalpy and heat capacity of liquid water and the ice polymorphs from a random network model // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, No. 5. P. 3248-3259.
365. Саргаев П.М., Саргаева Н.П., Луцко Т.П. Фinitные движения молекул воды и структура внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: сб. научных трудов СПГАВМ. СПб., 2002. № 134. С. 97-99.
366. Путинцев Н.М. О двух составляющих коэффициента теплового расширения воды // Журн. физич. химии. 1982. Т. 56, № 9. С. 2298-2299.
367. Комаров Е.В., Рошин А.А. Конфигурационная статистика замкнутых и открытых молекулярных цепей // Докл. АН СССР. 1973. Т. 213, N. 6. С. 1323-1326.

368. Комаров Е.В., Рошин А.А. Метод характеристических сумм в статистической теории ассоциированных растворов // Теоретическая и экспериментальная химия. 1978. Т. 14, N. 3. С. 326-330.

369. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. –М.: Мир, 1974. 1136 с.

370. Варгафтик Н. Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 600 с.

371. Helgeson H. C., Kirkham D. H. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures // Am. J. of Science. 1974. Vol. 274, N. 10. P. 1089-1261.

372. Варгафтик Н.Б., Воляк Л. Д., Волков Б. Н. Поверхностное натяжение воды в интервале значений температуры от 0 до 370 С // Поверхностные явления в жидкостях / ред. А.И. Русанов. Л.: ЛГУ, 1975. С. 189-192.

373. Александров А. А., Ларкин Д. К. Экспериментальное определение скорости ультразвука в воде в широком диапазоне температур и давлений // Теплоэнергетика. 1976, № 2. С. 75-78.

374. Ривкин С.Л., Александров А.А., Кременовская Е.А. Термодинамические производные для воды и водяного пара. М.: Энергия, 1977. 264 с.

375. Ривкин С.Л., Александров А.А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М.: Энергия, 1980. 424 с.

376. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Энергоиздат, 1983. 416 с.

377. Kanno H., Angell C. A. Water: Anomalous compressibilities to 1.9 kBar and correlation with supercooling limits // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70, No. 9. P. 4008-4016.

378. Stanley H. Eugene, Buldyrev S.V., Franzese G., Giovambattista N., Starr F. W. Static and dynamic heterogeneities in water // Phil. Trans. R. Soc. A 2005. Vol. 363. P. 509-523.

379. Sceats M.G., Rice S.A. The entropy of liquid water from the random network model // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72, No. 5. P. 3260-3262.

380. Giguere, P.A., Harvey, K.B. On the infrared absorption of water and heavy water in condensed states // Canad. J. Chem. 1956. Vol. 34, No 5. P. 798-808.

381. Handa, Y.P. & Klug, D.D. Heat capacity and glass transition behavior of amorphous ice // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 3323-3325.

382. Johari, G.P., Hallbrucker, A & Mayer, E. The glass-liquid transition of hyperquenched water // Nature. 1987. Vol. 330. P. 552-553.

383. Smith R.S. and Kay B.D. The existence of supercooled liquid water at 150 K // *Nature*. 1999. Vol. 398. P. 788-791.
384. Mishima O., Stanley H.E. The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. 1998. Vol. 396, 26 November. P. 329-335.
385. Starr F. W., Angell C. A., La Nave E., Sastry S., Scala A., Sciortino F., Stanley H.E. Recent results on the connection between thermodynamics and dynamics in supercooled water // *Biophys. Chem*. 2003. Vol. 105. P. 573-583.
386. Hodges M.P. and Wales D.J. Global minima of protonated water clusters // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 324. Issue 4. 7 July. P. 279-288.
387. Sargaeva, N., Hakansson, P., and Tsybin, Yu. O. Electron energy scale calibration in the electron capture dissociation Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry // *Desorption. Scientific Program and Abstracts: papers of the 10th International Conference*. Saint-Petersburg, Russia. 2004. P. 58.
388. Johari, G. P. State of water at 136 K determined by its relaxation time // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2005. Vol. 7. P. 1091-1095.
389. Souda R. Kinetics of the glass-liquid transition of water // *Chem. Phys. Lett*. 2005. Vol. 415. P. 146-149.
390. Саргаев П.М. Структура внутренней среды организма в высокочастотном диапазоне ультразвука // *Актуальные проблемы ветеринарной медицины: сб. научных трудов СПГАВМ*. СПб., 2014. № 145. С. 50-52.
391. Барышев А.Н., Саргаев П.М. Элементы различия бозонного пика для H_2O и D_2O воды // *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*. 2015. №1. С. 175-177.
392. Hatta J., Hatta T., Moritake K., and Otani H. Heavy water inhibiting the expression of transforming growth factor-1 and the development of kaolin-induced hydrocephalus in mice // *J. Neurosurg*. 2006. Vol. 104. P. 251-258.
393. Uemura T., Moritake K., Akiyama Y., Kimura Y., Shingu T., and Yamasaki T. Experimental validation of deuterium oxide – mediated anti-tumoral activity as it relates to apoptosis in murine malignant astrocytoma cells // *J. Neurosurg*. 2002. Vol. 96. P. 900-908.
394. Горбатый Ю.Е., Бондаренко Г.В. Сверхкритическое состояние воды // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика*. 2007. Т. 2, No. 2. С. 5-19.
395. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Технология пре-подавания: квантовый газ по Эйнштейну как инструмент познания

свойств воды // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Естественные и точные науки. 2008. Т. 10(64). С. 144-158.

396. Lentz B.R., Hagler A.T., Scheraga H.A. Structure of Liquid Water. Improved Statistical Thermodynamic Treatment and Implications of a Cluster Model // J. Phys. Chem. 1974. Vol. 78, № 15. P. 1531-1550.

397. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen // Annalen der Physik. 1912. Bd. 344 (39). S.789–839.

398. Giauque W.F. and Stout J. W. The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat Capacity of Ice from 15 to 273 K // *J. Am. Chem. Soc.* 1936. Vol. 58. P. 1144-1150.

399. Long E.A. and Kemp J.D. The Entropy of Deuterium Oxide and the Third Law of Thermodynamics. Heat Capacity of Deuterium Oxide from 15 to 298 K. The Melting Point and Heat of Fusion // Journal of the American Chemical Society. 1936. Vol. 58, N. 10. P. 1829-1834.

400. Corruccini J., Gniewek J.J. Specific Yeats and Enthalpies of Technical Solids at Low Temperatures. A Compilation from Literature. 1960. Washington. National Bureau of Standards Monograph 21. 24 p.

401. Haida O., Matsuoka T., Suga H., Seki S. Relaxation proton ordering and glassy crystalline state in hexagonal ice // Proc. Japan Acad. 1972. Vol. 48. P. 489.

402. Murphy D. M., Koop T. Review of the vapour pressures of ice and supercooled water for atmospheric applications // *Q. J. R. Meteorol. Soc.* 2005. V. 131. P. 1539-1565.

403. Liu D., Zhang Y., Chen C.-C., Mou C.-Y., Poole P. H. and Chen S.-H. Observation of the density minimum in deeply supercooled confined water, Proc. Nat. Acad. Sci. 2007. Vol. 104. P. 9570-9574.

404. Finney J.L. Bowron D.T., Soper A.K., Loerting T., Mayer E., and Hallbrucker A. Structure of a New Dense Amorphous Ice // Physical Review Letters. 2002. Vol. 89, N. 20. P. 205503-1 – 205503-4.

Литература к главе 5

405. Егоров Б.В., Кощев А.В., Маркачев Ю.Е. Численное моделирование процессов предконденсации паров воды и алканов // Математическое моделирование. 2002. Т. 14, No. 9. С. 109-116.

406. Мельников Г.А., Мелихов Ю.Ф., Вервейко В.Н., Вервейко М.В. Прогнозирование структурных, оптических и теплофизических свойств жидкостей в рамках кластерной теории вещества // Ультразвук

и термодинамические свойства вещества. Вып. 36. – Курск: КГУ, 2009. – С. 60–66.

407. Неручев Ю.А. Перспективы построения уравнения состояния «простых» конденсированных систем // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Вып. 36. – Курск: КГУ, 2009. – С. 34–43.

408. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Барышев А.Н., Саргаев П.М. Критерии взаимодействия акустических полей с компонентами внутренней среды // Материалы юбилейной международной научной конференции, посвященной 200-летию высшего ветеринарного образования в России и 200-летию СПбГАВМ. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2008. С. 81-82.

409. Sargaeva N.P., Baryshev A.N., Puchkov L.V., Sargaev P.M. The speed of sound and water structural units // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. Vol. 1. Kazan, Russian Federation. June 29-July 3, 2009. P. 210.

410. Bounds D.G., Klein M.L., Patey G. N. Molecular dynamics simulation of the plastic phase of solid methane // Journal of Chemical Physics. 1980. Vol. 72, Iss. 10. P. 5348-5356.

411. Martonchik J. V. and Orton G. S. Optical constants of liquid and solid methane // Applied Optics. 1994. Vol. 33, Iss. 36. P. 8306–8317.

412. Moelwyn-Hughes E. A. The Determination of Intermolecular Energy Constants from Common Physicochemical Properties of Liquids // J. Phys. Chem. 1951. Vol. 55, No. 7. P. 1246–1254.

413. Гринштейн Дж., Зайонц А. Квантовый вызов. Современные исследования оснований квантовой механики. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 400 с.

414. Клименко Н.А., Гальцов Н.Н., Прохвятилов А.И. Структура, фазовые переходы и тепловое расширение этана C_2H_6 // Физика низких температур. 2008. Т. 34, №12. С. 1319-1326.

415. Константинов В.А., Ревякин В.П., Саган В.В. Вращение метильных групп и теплопроводность молекулярных кристаллов: этан // Физика низких температур. 2006. Т. 32, No. 7. С. 905-912.

416. Левич В.Г., Вдовин Ю.А., Мямлин В.А. Курс теоретической физики. Т. 2. М.: Наука, 1971. 936 с.

417. Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс Р. Фейнмановские лекции (вып. 8, 9). М.: Мир, 1978. 528 с.

418. Amoureux J.P., Foulon M., Muller M. and Bee M. Structures of Ethane, Hexamethylethane and Hexamethyldisilane in their Plastic Phases // Acta Crystallography. 1986. Vol. Bd. 42. P. 78-84.

419. Atake T., Chihara H. Calorimetric study of the phase changes in solid ethane // Chem. Lett. 1976. No. 7. P. 683-688.
420. Efimov V. Low-Energy Properties of Three Resonantly Interacting Particles // Sov. J. Nucl. Phys. 1979. Vol. 29(4), April. P. 546-553.
421. Einstein A. Quantentheorie des einatomigen idealen Gases // Sitzungsber. preuss. Akad. Wiss., Phys.-math. K1., 1925. S. 3-14.
422. Kemp J. D., Pitzer K. S. The Entropy of Ethane and the Third Law of Thermodynamics. Hindered Rotation of Methyl Groups // J. Am. Chem. Soc. 1937. Vol. 59, No. 2. P. 276-279.
423. Knoop S., Ferlaine F., Mark M., Berninger M., Schöbel H., Nägerl H.-C. & Grimm R. Observation of an Efimov-like trimer resonance in ultracold atom-dimer scattering // arXiv:0807.3306v1 [cond-mat.other] 21 July 2008. 12 p.
424. Kraemer T., Mark M., Waldburger P., Danzl J. G., Chin C., Engeser B., Lange A. D., Pilch K., Jaakkola A., Nägerl H.-C. and Grimm R. Evidence for Efimov quantum states in an ultracold gas of cesium atoms // Nature. 2006. Vol.440. 16 March. P. 315-318.
425. Pursky O.I., Sysoev V. M. Thermal conductivity of simple molecular substances at crystal-liquid phase transition // Bulletin of University of Kyiv Series: Physics & Mathematics. 2009. Vol. 2. 6 p.
426. Wang X. P. On the existence of the N-body Efimov effect // J. Funct. Analysis. 2004. Vol. 209. P. 137-161.
427. Younglove B.A., Ely J.F. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane and normal butane // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. P. 577-798.

Литература к главе 6

428. Allen J.F., Misener A.D. Flow of liquid helium ii // Nature. 1938. V. 141. P. 75.
429. Anderson M. H., Ensher J. R., Matthews M. R., Wieman C. E., Cornell E. A. Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor // Science. 1995. Vol. 269. 14 July. P. 198-201.
430. Bose S.N. Abhandlung Plancks Gesetz und Lichtquantenhypothese // Zeitschrift fur Physik. 1924. V. 26. P. 178-181.
431. Kapitza P. Viscosity of liquid helium below the λ point // Nature. 1938. Vol. 141. P. 74.

432. Ketterle W. Nobel lecture: When atoms behave as waves: bose-einstein condensation and the atom laser // *Rev. modern phys.* 2002. Vol. 74. P. 1131-1151.

433. Knoop S., Ferlaino F., Mark M., Berninger M., Schöbel H., Nägerl H.-C. and Grimm R. Observation of an Efimov-like trimer resonance in ultracold atom-dimer scattering // *Nature Physics*. 2009. Vol. 5. P. 227-230.

434. Landau L. D. On the Theory of Superfluidity of Helium II // *J. Phys. USSR*. 1947. Vol. 11. P. 91-94.

435. Lokshin K.A., Pavlov D.A., Kovba M.L., Putilin S.N., Antipov E.V., Bryntse I. Synthesis and investigation of $(\text{Hg}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+d}$ // *Phys. C*. 2002. V. 366. P. 263–269.

436. Саргаев П.М. Упругие волны в мониторинге водных экосистем // *Материалы Международной (заочной) научно-практической конференции «Экология, окружающая среда и здоровье человека: XXI век»*: Красноярский государственный аграрный университет. – Красноярск, 2014. С. 103-106.

437. Katz, J.J., Crespi H.Y.L., Czajka D.M., Finkel A.J. Course of deuteration and some physiological effects of deuterium in mice // *Am. J. Physiol.* 1962. V. 203(5). P. 907-913.

438. Саргаев П.М. Бозе-эйнштейновская конденсация и свойства внутренней среды организма // *Иппология и ветеринария*. 2014. № 2(12). С. 69-73.

439. Anisimov M. A., Sengers J. V., Sengers L. J. M. H. Near-critical behavior of aqueous systems / in «Aqueous systems at elevated temperatures and pressures: Physical chemistry in water, steam and hydrothermal solutions»: ed. D. A. Palmer, R. Fernández-Prini and A. H. Harvey. Amsterdam: Elsevier. 2004. P. 29-71.

440. Саргаев П.М. Структура внутренней среды организма в терапевтическом диапазоне частот упругих волн // *Иппология и ветеринария*. 2014. № 1(11). С. 53-56.

441. Барышев А.Н., Саргаев П.М. Моделирование внутренней среды организма с позиции физических констант и свойств // *Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии*. 2015. №1. С. 172-174.

442. Widom B. Degree of the Critical Isotherm // *J. Chem. Phys.* 1964. Vol. 41. P. 1633-1634.

443. Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Моделирование молекулярных механизмов коммуникаций во внутренней среде организма // *Международный вестник ветеринарии*. 2008. N. 2. С. 52-56.

444. Слободов А.А., Саргаева Н.П., Наймушин А.Б., Саргаев П.М. Моделирование молекулярных механизмов коммуникаций в H_2O и D_2O внутренней среде организма // Материалы 7-й Междунар. науч. конф. «Экология человека и природа» Москва-Плес, 27 июня-2 июля 2008 г. С. 186-190.

445. Sargaeva N.P., Baryshev A.N., Puchkov L.V., Sargaev P.M. Liquid water boson peak at near-critical temperature // XVII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Abstracts. Vol. 1. Kazan, Russian Federation. June 29-July 3, 2009. P. 232.

446. Саргаева Н.П., Барышев А.Н., Пучков Л.В., Саргаев П.М. Бозон-фермионные контрасты теплоемкости H_2O и D_2O воды // Вестник Казанского технологического университета. 2010. N. 1. С. 84-86.

447. Саргаева Н.П., Барышев А.Н., Пучков Л.В., Саргаев П.М. Бозонный пик воды при околокритических температурах // Вестник Казанского технологического университета. 2010. N. 2. С. 225-228.

448. Саргаева Н.П., Барышев А.Н., Пучков Л.В., Саргаев П.М. Скорость звука и структурные единицы воды // Вестник Казанского технологического университета. 2010. N. 2. С. 238-241.

449. Radu C.G., Cheng D., Nijagal A., Riedinger M., McLaughlin J., Yang L. V., Johnson J., Witte O. N. Resistance to Apoptosis in HIV-Infected CD4^+ T Lymphocytes Is Mediated by Macrophages: Role for Nef and Immune Activation in Viral Persistence // J. Immunol. 2000. Vol. 165. P. 6437-6446.

450. Sasson R., Amsterdam A. Stimulation of Apoptosis in Human Granulosa Cells from in Vitro Fertilization Patients and Its Prevention by Dexamethasone: Involvement of Cell Contact and Bcl-2 Expression // J. Clin. Endocrinol. Metab. 2002. Vol. 87, No. 7. P. 3441-3451.

451. Shchepinov M. S. Reactive Oxygen Species, Isotope Effect, Essential Nutrients, and Enhanced Longevity // Rejuvenation Research. 2007. Vol.10, No.1. P. 47-60.

452. Eisenberg D., Kauzmann E. The Structure and Properties of Water. – N.-Y.: Oxford Univ. Press. 1969. – 296 p.

453. Kiselev S. B., Ely J. F. Parametric crossover model and physical limit of stability in supercooled water // J. Chem. Phys. 2002. V. 116. P. 5657-5665.

454. Johari G. P., Hallbrucker A. and Mayer E. Two calorimetrically distinct states of liquid water below 150 Kelvin // Science. 1996. Vol. 273. P. 90-92.

455. Stanley H. E., Barbosa M. C., Mossa S., Netz P. A., Sciortino F., Starr F. W. and Yamada M. Statistical physics and liquid water at negative pressures // *Physica A* 2002. Vol.315. P. 281-289.
456. Debenedetti P.B., Stanley H. E. Supercooled and glassy water // *Physics Today*. June 2003. P. 40-46.
457. Dougherty R. C. The PVT surface of water: critical phenomena near 0.195 GPa, 182 K // *Chem. Phys.* 2004. Vol. 298. P. 307-315.
458. Kanno H., Miyata K. The location of the second critical point of water // *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol.422. P. 507-512.
459. Brovchenko I., Geiger A., Oleinikova A. Liquid-liquid phase transitions in supercooled water studied by computer simulations of various water models. 2005. cond-mat/0503584. 18 p.
460. Brovchenko I., Oleinikova A. Liquid-liquid phase transition of water in hydrophobic and hydrophilic pores. 2006. cond-mat/0606207.
461. Кантор Ч., Шиммель П. Биофизическая химия. М.: Мир, 1984. Т. 2. 496 с.
462. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 792 с.
463. Киттель Ч., Найт В., Рудерман М. Берклевский курс физики: Механика. М.: Наука, 1983. 448 с.
464. Краткий справочник физико-химических величин. СПб.: Иван Федоров, 2002. 160 с.
465. Amsterdam A., Plehn-Dujowich D., Suh B.S. Structure-function relationships during differentiation of normal and oncogene-transformed granulosa cells // *Biol. Reprod.* 1992. Vol. 46. P. 513-522.
466. Amsterdam A., Sasson R. The anti-inflammatory action of glucocorticoids is mediated by cell type specific regulation of apoptosis // *Mol. Cell. Endocrinol.* 2002. Vol. 189. P. 1-9.
467. Anbar M., Lewitus Z. Rate of Body-Water Distribution studied with Triple Labelled Water // *Nature*. 1958. V. 181. P. 344.
468. Bardeen J., Cooper L.N., Schrieffer J.R. Theory of Superconductivity // *Phys. Rev.* 1957. Vol. 108, No. 5. P. 1175-1204.
469. Chaplin M. Water Structure and Science. 2008. <http://www.lsbu.ac.uk/water/data.html>.
470. Coppen A.J., Gibbons J.L. Saliva-Serum Ratios of Tritium after the Administration of Tritiated Water // *Nature*. 1960. V. 186, No. 4726. P. 724-725.

471. Dalfovo F., Giorgini S., Pitaevskii L. P., Stringari S. Theory of Bose-Einstein condensation in trapped gases // Rev. Mod. Phys. 1999. Vol. 71. P. 463 – 512.
472. Engelman D. M. and Moore P. B. Determination of quaternary structure by small angle neutron scattering // Annu. Rev. Biophys. Bioeng. 1975. Vol. 4(00). P. 219-241.

Литература к главе 7

473. Саргаев П.М. Структура растворителя внутренней среды организма в терагерцовом диапазоне частот упругих волн // Новые ветеринарные препараты и кормовые добавки. Экспресс-информация № 23. СПб., 2013. С. 26-28.
474. Саргаев П.М. Бозе-конденсация в свойствах жидкого водорода и внутренней среды организма // Иппология и ветеринария. 2014. № 4(14). С. 39-43.
475. Саргаев П.М. Особенности проявления коэффициентов уравнения Ми при исследовании структуры внутренней среды организма ультразвуком высокой частоты // Материалы международной научной конференции профессорско-препод. состава, научн. сотр. и аспирантов СПбГАВМ. – СПб.: изд-во СПбГАВМ, 2015. С. 63-64.
476. Sargaev P.M., Baryshev A.N. Diffraction of de Broglie waves and the parameters of H-bonds internal environment of the body // Digest II International VETistanbul Group Congress Russia 2015. Saint-Peterburg, Russia, 07-09 April 2015. P. 367-368.
477. Барышев А.Н., Саргаев П.М. Характеристические особенности состояний тяжелой воды во внутренней среде организма // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. 2015. №1. С. 168-171.
478. Борисенкова М.А. Ультразвуковое обследование брюшной полости лошади / Иппология и ветеринария. – 2012. № 1(3). С. 31-42.
479. Крупский И.Н., Прохвятилов А.И., Щербаков Г.Н. Решеточные параметры и тепловое расширение твердого ортодейтерия // Физика низких температур. 1984. Т. 10, № 1. С. 5-12.
480. Sutherland W. The viscosity of gases and molecular force // Philosophical Magazine. 1893. Vol. 36, series 5. P. 507-531.
481. Саргаев П.М. Упругие волны и характеристики энергии водородных связей внутренней среды организма // Иппология и ветеринария. 2014. № 3(13). С. 65-69.

482. Саргаев П.М. Бозон-фермионные равновесия в свойствах жидкого кислорода и внутренней среды организма // Иппология и ветеринария. 2015. № 1(15). С. 67-70.

483. Laurie V. W. Note on the determination of molecular structure from spectroscopy data // J. Chem. Phys., 1958. Vol. 28, N 4. P. 704-706.

484. www.idc-online.com/.../Water_properties.pdf

Литература к главе 8

485. Саргаев П.М. Бозонные лучи в свойствах азота и внутренней среды организма // Иппология и ветеринария. 2015. № 3 (17). С. 47-53.

486. Саргаев П.М. Вода в условиях бозонного луча и в живом организме // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. 2015. № 3. С. 263-266.

487. Саргаев П.М. Температурные вариации бозон-фермионных равновесий в структуре внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины / Сб. научных трудов СПГАВМ. СПб., 2015. № 146. С. 34-38.

488. Galtsov N.N., Prokhvatilov A.I., Shcherbakov G.N., and Strzhemechny M.A. Properties of solid hydrogen doped by heavy atomic and molecular impurities // Fizika Nizkikh Temperatur. 2003. V. 29, Nos.9/10. P. 1036–1040.

489. Kozyrev N. A. On the possibility of experimental investigation of the properties of time // Time in Science and Philosophy. Prague: Academia, 1971. P. 111–132.

490. Temleitner L., Pusztai L., Akahama Y., Kawamura H., Kohara S., Ohishi Y. and Takata M. Orientational correlations in high-pressure fluid oxygen and nitrogen // Phys. Rev. 2008. B 78. 014205. P. 1-6.

491. Сахаров А.Д. Вакуумные квантовые флуктуации в искривлённом пространстве и теория гравитации // Докл. АН СССР 1967. Т. 177, № 1. С. 70-71.

492. Schuch A. F. and Mills R. L. Crystal Structures of the Three Modifications of Nitrogen 14 and Nitrogen 15 at High Pressure // Journal of Chemical Physics. 1970. 15 June. V. 52, N. 12. P. 6000 – 6008.

493. Саргаев П.М. Бозонные лучи в структуре критического водорода // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии, 2015. № 3. С. 260-263.

494. Барышев А.Н., Саргаев П.М. Бозонные лучи в структуре азота // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. 2015. № 3. С. 270-273.

495. Edwards B. and Ashcroft N. W. Order in dense hydrogen at low temperatures // PNAS. March 23, 2004. Vol. 101. N. 12. P. 4013–4018.

496. Смирнов В.С. Золотое сечение и Космос. Пространственная теория материи. Основания геометрической физики: С50. – СПб.: Изд-во «Осипов», 2005. 612 с.

497. Саргаев П.М. Критические явления во внутренней среде организма // Материалы Международной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАВМ. – СПб.: Изд-во ФГБОУ ВПО «СПбГАВМ», 2016. С. 73-75.

498. Саргаев П.М. Бозе конденсация в моделировании свойств компонентов внутренней среды организма // Материалы IV Международного конгресса ветеринарных фармакологов и токсикологов «Эффективные и безопасные средства в ветеринарии». – СПб., 2016. С. 164-167.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
ЧАСТЬ I. СИНЕРГЕТИКА И СВОЙСТВА ВОДЫ	9
Глава ПЕРВАЯ. Проблемы развития количественной модели строения жидкой воды	10
1.1. Особенности современных моделей строения жидкой воды ..	10
1.2. Проблема среднего числа молекул в упорядоченных элементах	15
1.3. Проблема «связности молекул»	16
1.4. Проблема движения упорядоченных областей	17
1.5. Проблема поверхностных эффектов	22
Глава ВТОРАЯ. Структурные единицы жидкости как синергетические системы	25
2.1. Этапы становления и применения модели структурных единиц жидкости	25
2.2. Большой термодинамический потенциал и структурные единицы жидкости	27
2.2.1. Давление Лапласа и давление в структурных единицах жидкости	28
2.2.1.1. Формула расчёта числа молекул в структурных единицах жидкости	29

2.3. Статистические методы в оценке характеристик структурных единиц жидкости	30
2.4. Явление контракции (уменьшения) объёма воды при плавлении	33
2.5. Температурная функция числа молекул в структурных единицах как основная характеристика жидкости	34
2.5.1. Энтальпия и энтропия плавления льда	35
2.5.2. Энтропия и энтальпия испарения воды	38
2.6. Кинетические свойства жидкостей с позиций модели структурных единиц.....	43
2.6.1. Моделирование характеристик структурных единиц жидкости	43
2.6.2. Моделирование свойств жидкостей	47
2.6.2.1. Электропроводимость воды	47
2.6.2.2. Коэффициент диффузии воды	49
2.6.2.3. Вязкость воды. Модель расширения структурных единиц жидкости	49
2.6.2.4. Вязкость жидкого натрия и воды. Модель разрушения структурных единиц жидкости	50
2.7. Флуктуации и кристаллизация жидкости	51
2.7.1. Структурные единицы как фактор классификации жидкостей	54
2.7.2. Следствие сравнения структурных единиц воды и NaOH	57
2.7.3. Структурные единицы воды и закон эквивалентов ...	59
2.7.4. Проявление частицы с массой протона при кристаллизации H ₂ O воды	60
2.7.5. Оценка концентрации частиц с массой протона при температуре кристаллизации H ₂ O воды	61
2.8. Собственные частоты движений структурных единиц.....	64

2.8.1. Формализм расчёта частот движений структурных единиц	65
2.8.2. Диапазон частот движений одномолекулярных структурных единиц воды	66
2.8.3. Особенности перехода от движений структурных единиц жидкости к трансляционным и либрационным колебаниям воды	68
2.8.4. Движения структурных единиц и результаты рентгенодифракционного анализа структуры воды	69
2.8.5. Особенности движений структурных единиц и векторное описание структуры жидкости	70
2.9. Диэлектрические спектры и экспериментальное обнаружение структурных единиц жидкости	71
2.9.1. Составляющие диэлектрической проницаемости вещества	71
2.9.2. Диэлектрические спектры воды как функция самодвижений структурных единиц	75

Глава ТРЕТЬЯ. Синергетическая функция структурных единиц жидкости в жизнедеятельности живого организма

82

3.1. Молочная железа как природный биологический реактор	82
3.2. Классификация мастита и выбор объектов исследования...	83
3.2.1. Объекты экспериментальных исследований	83
3.2.2. Объекты структурных исследований	85
3.3. Постановка задачи	86
3.4. Выбор методики исследования молока	87
3.4.1. Обоснование методики исследования молока	87
3.4.2. Проблемы технических средств контроля мастита у коров	89

3.5. Проявление структуры воды в электрофизических свойствах нативных клеток в процессе гипертермии	90
3.5.1. Активность клеток в процессе гипертермии	90
3.5.1.1. Динамика содержания и гидролиза АТФ	90
3.5.1.2. Динамика электропроводимости и состава жидкостей	91
3.5.2. Экспериментальные материалы	91
3.5.2.1. Методика измерений электропроводимости и ионного состава жидкостей	91
3.5.2.2. Стадии развития мастита в результатах измерений электропроводимости и ионного состава молока	92
3.5.2.3. Вклад хлоридов натрия, калия и кальция в электропроводимость молока	92
3.5.3. Трансмембранные процессы переноса ионов в связи с гидратацией пор клеточных мембран	93
3.5.3.1. Эффективность трансмембранных процессов переноса ионов калия и натрия	93
3.5.3.2. Составляющие переноса в связи с процессами сольватации и десольватации ионов	94
3.5.3.3. Нелинейный (кубический) закон и размеры пор в связи с движением ионов через клеточную мембрану	96
3.5.4. Параметры пор клеток как функция структуры воды....	99
3.5.4.1. Элементы теории перколяции в моделировании структуры воды	99
3.5.4.2. Количественные аспекты локализации слабых связей в структурных единицах жидкости	99
3.5.4.3. Динамика структуры воды в процессе гипертермии....	101
3.5.4.4. Вклад структуры воды в увеличение размеров пор клеток молочной железы в процессе гипертермии	106
3.5.5. Некоторые обобщения и следствия	107

Глава ЧЕТВЁРТАЯ. Синергетика структурных единиц жидкости как доминанта термодинамики жидкого состояния воды	109
--	------------

4.1. Теоретическое введение	109
-----------------------------------	-----

4.1.1. Флуктуации характеристик структурных единиц жидкости и функции распределения	109
4.1.2. Особенности синергетики коэффициента теплопроводности и g характеристики модели структурных единиц жидкости	109
4.1.3. Термодинамический базис	110
4.2. Конфигурационная теплоемкость как функция модели строения жидкости	111
4.2.1. Эмпирический метод определения конфигурационной теплоёмкости воды.....	112
4.2.2. Особенности определения конфигурационной теплоёмкости воды в рамках модели структурных единиц жидкости	114
4.2.3. Теория конфигурационной теплоёмкости в приближении самодвижений принципиально различных частиц (молекул) в составе структурных единиц жидкости	114
4.2.4. Моделирование размеров структурных единиц жидкости	116
4.2.5. Функциональность (координационное число) молекул..	117
4.2.6. Свободная энергия перехода «гель-золь»	119
4.3. Результаты моделирования конфигурационной теплоёмкости воды.....	120
4.3.1. Особенности температурной функции чисел молекул в структурных единицах и конфигурационной теплоемкости принципиально различных частиц жидкого состояния воды ..	120
4.3.2. Составляющие конфигурационной теплоемкости H_2O жидкости	124
4.3.3. Температура фазового перехода второго рода H_2O воды в рамках модели структурных единиц жидкости	127
4.3.3.1. Линейная диссипативная функция и температура стеклования H_2O воды	128

4.3.3.2. Конфигурационная теплоёмкость и температура стеклования H_2O воды	129
4.3.3.3. Конфигурационная составляющая энтропии и температура стеклования H_2O воды	130
4.3.3.4. Конфигурационная составляющая энтальпии и температура стеклования H_2O воды	132
4.3.4. Особенности проявления структурных единиц жидкости в конфигурационной теплоемкости, энтропии и энтальпии D_2O воды	133
4.3.4.1. Составляющие конфигурационной теплоемкости D_2O жидкости	133
4.3.4.2. Конфигурационная составляющая энтропии D_2O жидкости	139
4.3.4.3. Конфигурационная составляющая энтальпии D_2O жидкости	141
4.4. Колебательная теплоемкость воды	142
4.4.1. Финитные движения частиц жидкости	143
4.4.2. Моделирование внутримолекулярных движений частиц	143
4.4.3. Особенности методики расчёта частот межмолекулярных колебаний в модели структурных единиц жидкости	145
4.4.4. Результаты расчёта частот межмолекулярных колебаний H_2O воды в рамках модели структурных единиц жидкости	152
4.4.5. Результаты расчётов колебательной составляющей в теплоёмкости H_2O в рамках модели структурных единиц жидкости	154
4.5. Инфинитная теплоемкость воды	158
4.6. Колебательная составляющая энтропии H_2O жидкости ...	160
4.7. Колебательная составляющая энтальпии H_2O жидкости ...	162
4.8. Термодинамика метастабильной H_2O жидкости	166

4.8.1. Результаты расчётов составляющих изобарной теплоёмкости H_2O в рамках модели структурных единиц жидкости	167
4.8.2. Результаты расчёта составляющих энтропии и энтальпии H_2O в рамках модели структурных единиц жидкости ...	168
4.9. Термодинамика тяжёлой D_2O воды на линии насыщения жидкости	174
4.9.1. Результаты расчётов колебательной составляющей теплоёмкости D_2O в рамках модели структурных единиц жидкости	176
4.9.2. Составляющие изохорной и изобарной теплоёмкости D_2O в рамках модели структурных единиц жидкости	186
4.9.3. Особенности составляющих изохорной теплоёмкости околкритической D_2O в рамках модели структурных единиц жидкости	195

ЧАСТЬ II. БОЗОН-ФЕРМИОННЫЕ РАВНОВЕСИЯ И КОНТРАСТЫ ... 199

Глава ПЯТАЯ. Природа различия свойств метана и этана в жидком состоянии ... 200

5.1. Синергетика структурных единиц и равновесие двух типов молекул жидкого метана	200
5.1.1. Основы формализма модели	201
5.1.2. Линейная диссипативная функция как критерий модели	202
5.1.3. Размеры структурных единиц метана на линии насыщения жидкости	205
5.1.4. Контракция жидкости и дифференциация молекул метана на два типа	206
5.1.5. Фракции молекул метана в зависимости от температуры и давления	208
5.1.6. Векторные характеристики структуры CH_4 жидкости ...	209

5.1.7. Термодинамика перехода «узел-междоузлие» молекул метана.....	211
5.2. Синергетика структурных единиц и обратимые переходы «квантовый газ – конденсат» этана	213
5.2.1. Некоторые понятия и определения	213
5.2.2. Масс-спектры частиц при температуре появления БЭК... ..	214
5.2.3. Классификация масс-спектров по уровням энергии	215
5.2.4. Моделирование структуры C_2H_6 жидкости.....	216
5.2.5. Совпадения и пересечения масс-спектров.....	221
5.2.6. Масс-спектры и бозонная природа максимумов теплоёмкости	222
5.2.7. Масс-спектры и природа минимумов функций $C_p(T)$ и $C_v(T)$	223
5.2.8. Масс-спектры и структура жидкого этана.....	225
Глава ШЕСТАЯ. Концепция взаимодействия масс-спектров «БЭК — квантовый газ»	226
6.1. Основные положения концепции взаимодействия масс-спектров «БЭК – квантовый газ»	227
6.1.1. Геометрическое среднее взаимодействующих масс как результат интерференции масс-спектров	227
6.1.2. Формализм расчёта массы частиц в масс-спектрах	228
6.1.3. Сравнение масс-спектров	230
6.2. Масс-спектры и конфигурационная теплоёмкость тождественных частиц H_2O	231
6.2.1. Область температур 273-300 К	231
6.2.2. Область температур 300-400 К	233
6.2.3. Область температур 200-273 К	234
6.2.4. Область температур 400-620 К	235
6.2.5. Область околукритических температур.....	236

6.3. Масс-спектры и теплоёмкость D_2O жидкости	237
6.3.1. Тяжёлая вода как квантовый газ	237
6.3.1.1. Вода, которая не утоляет жажду	239
6.3.1.2. Квантовый одноатомный идеальный газ по Эйнштейну как критерий вариабельности квантовых свойств H_2O жидкости	243
6.3.2. Масс-спектры и конфигурационная теплоёмкость тождественных частиц D_2O жидкости	244
6.3.2.1. Особенности масс-спектров m_2 и m_{211}	245
6.3.2.2. Сопоставление температурного хода конфигурационной теплоемкости тождественных частиц $C_{c2}(T)$ и масс-спектров m_2 и m_{211} D_2O воды	246
6.3.3. Контрасты в результатах моделирования температурного хода функции $C_{c2}(T)$ D_2O и H_2O жидкостей.....	248
6.4. Масс-спектры m_{211} и <i>Widom line</i> воды	249
6.4.1. Определение параметров <i>Widom line</i> H_2O воды	249
6.4.2. Определение параметров <i>Widom line</i> D_2O воды.....	250
6.5. Масс-спектры образования БЭК и фазовый переход «пар-жидкость»	253
6.5.1. Масс-спектры m_{11} H_2O воды	253
6.5.2. Масс-спектры m_{11} D_2O воды	255
6.5.3. Масс-спектры m_{11} гелия	257
6.6. Протонные пары и n -меры Ефимова в H_2O жидкости.....	259
6.6.1. Конфигурационная теплоемкость тождественных частиц и различие свойств изотопов водорода	260
6.6.2. Квантовый характер конфигурационных колебаний ...	261
6.6.3. Частота конфигурационных колебаний как критерий сравнения свойств изотопов водорода	262
6.6.3.1. Формулы, необходимые для сравнения свойств изотопов водорода	264
6.6.3.2. Протонные пары как бозоны	266
6.6.3.3. Молекулярные димеры и тримеры воды.....	269

6.6.4. Дифференциация свойств изотопов водорода по скорости звука жидкости и квантового газа	272
6.6.4.1. Область температур гомеостаза	273
6.6.4.2. Температурная функция n -меров воды в области околукритических температур	275
6.6.4.3. Критические явления в переохлаждённой воде...	277
Глава СЕДЬМАЯ. Волны де Бройля и структура воды	281
7.1. Масс-спектры и структура воды	281
7.1.1. Формализм методики	281
7.1.2. Масс-спектры m_{211} и межмолекулярные расстояния H_2O воды	283
7.2. Изотопная инвариантность структуры воды	285
7.2.1. Функциональность как характеристика структуры.....	285
7.2.2. Векторное описание структуры воды	287
7.2.3. Изотопная инвариантность углового параметра структуры воды	290
7.3. Контрасты свойств воды в живом организме и сверхкритических условиях	292
7.4. Волны де Бройля и свойства водородной связи воды	298
7.4.1. Методика определения массы частиц, участвующих в дифракции волн де Бройля	298
7.4.2. Энергетические характеристики и <i>Widom line</i> H_2O воды в дифракции волн де Бройля	300
7.4.3. Характеристики энергии водородных связей H_2O воды в явлении дифракции и интерференции волн де Бройля.....	304
7.4.3.1. Особенности методики оценки составляющих энергии водородных связей H_2O воды	304
7.4.3.2. Составляющие энергии водородных связей и <i>Widom line</i> H_2O воды	306
7.4.4. Коэффициенты уравнения Ми H_2O воды в явлениях дифракции и интерференции волн де Бройля	308

<i>7.5. Дифракция и интерференция волн де Бройля и составляющие D-связи D₂O воды</i>	<i>310</i>
7.5.1. Методика использования соотношений, описывающих явления дифракции и интерференции волн де Бройля	310
7.5.2. Кинетический диаметр молекул D ₂ O воды	311
7.5.3. Дифракция волн де Бройля и бозонный пик D ₂ O воды ...	312
7.5.4. Составляющие энергии дейтериевой связи D ₂ O воды ...	314
Глава ВОСЬМАЯ. Бозонные лучи	316
8.1. Метод резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля (РДИВДБ)	316
8.2. Свойства жидкого водорода и воды при температурах тройных точек	318
8.2.1. Водород и вода H ₂ O как объекты исследований	318
8.2.2. Результаты исследования жидкого водорода методом РДИВДБ	320
8.2.3. Связь массы m_r с масс-спектром БЭК m_{11}	321
8.3. Бозонные лучи критического водорода	322
8.3.1. Методика и результаты исследований	323
8.3.2. Структура критического водорода	325
8.3.3. Количественные закономерности вариаций параметров бозонных лучей	326
8.4. Бозонные лучи в структуре твёрдого дейтерия	327
8.4.1. Методики и результаты моделирования структуры твёрдого дейтерия	328
8.4.2. Особенности и количественные характеристики бозонных лучей твёрдого дейтерия	330
8.4.3. Проявление бозон-фермионных равновесий в количественных характеристиках структуры твёрдого дейтерия....	330

8.4.4. Обнаружение кристаллической структуры в твёрдом дейтерии методом резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля	334
8.5. Бозонные лучи как фактор сверхтекучести гелия	335
8.5.1. Особенности методики моделирования свойств гелия ..	336
8.5.2. Количественные характеристики структуры гелия ...	337
8.5.3. Макроскопические вариации расстояний в бозонных лучах как признак сверхтекучести гелия	340
8.6. Бозонные лучи в структуре жидкого кислорода	341
8.6.1. Кислород при температуре тройной точки как объект исследований	341
8.6.2. Особенности свойств бозонных лучей жидкого кислорода	342
8.6.3. Бозон-фермионные равновесия и n -меры Ефимова в структуре жидкого кислорода	343
8.6.4. Трёхмерные и двухмерные решетки в структуре жидкого кислорода	344
8.7. Бозонные лучи в свойствах азота и воды	345
8.7.1. Молекулярный азот и вода как объекты моделирования	345
8.7.2. Методики и результаты моделирования структуры азота и воды	346
8.7.3. Сравнение результатов моделирования структуры азота при постоянном и переменном значениях приведённой массы m_r	348
8.7.4. Соотношение приведённой массы m_r и массы частиц масс-спектра m_{411} азота	349
8.7.5. Контрасты свойств бозонных лучей азота	349
8.7.6. Бозонные лучи азота как светящиеся объекты	353
8.7.7. Количественные характеристики структуры азота...	354

8.7.8. Бозон-фермионные контрасты и бозонные лучи воды ...	355
8.7.8.1. Температурные вариации свойств бозонных лучей воды	356
8.7.8.2. Контрасты координационных чисел и приведённой массы стабильной и сверхкритической воды ..	357
8.7.8.3. Температурные вариации бозон-фермионных равновесий воды	358
8.7.8.4. Проявление тетраэдрической структуры воды в резонансной дифракции и интерференции волн де Бройля	359
8.7.8.5. Сравнение свойств бозонных лучей D ₂ O и H ₂ O воды ...	359
8.7.8.6. Минимум функции координационных чисел $z_1(f_1)$ D ₂ O воды	361
8.8. Сравнение свойств бозонных лучей и физического вакуума	362
Литература	364
Литература к Введению	364
Литература к главе 1.	366
Литература к главе 2.	376
Литература к главе 3.	382
Литература к главе 4.	387
Литература к главе 5.	392
Литература к главе 6	394
Литература к главе 7	398
Литература к главе 8	399

Павел Маркелович САРГАЕВ

СИНЕРГЕТИКА ВОДЫ

Учебное пособие

Зав. редакцией
естественнонаучной литературы *М. В. Рудкевич*
Ответственный редактор *С. В. Макаров*
Выпускающие *Т. А. Кошелева, Е. А. Христенко*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, 1, лит. А.
Тел.: (812) 412-92-72, 336-25-09.
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

Подписано в печать 15.05.17.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 84×108^{1/32}.
Печать офсетная. Усл. п. л. 12,60. Тираж 100 экз.

Заказ № 237-17.

Отпечатано в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета
в ПАО «Т8 Издательские технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.