СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И РАВНОВЕСИЕ ДВУХ ТИПОВ МОЛЕКУЛ ЖИДКОГО МЕТАНА

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 Дж/моль.

Ключевые слова: метан, жидкая фаза, наночастицы, синергетика, контракция, диссипация энергии, дифференциация молекул, равновесие «узел междоузлие», энергия перехода, энтропия перехода, векторы жидкости, перколяция по «узлам», гексагональная упаковка, пентагональная координация.

N. Sargaeva, P. Sargaev

THE SYNERGY OF STRUCTURAL UNITS AND THE EQUILIBRIUM OF TWO TYPES OF LIQUID METHANE MOLECULES

Methane structural units are the size of the nanoparticles. The synergy of such particles is accompanied by the differentiation of liquid composition into the two types of molecules. The transition probability of type one molecule state into type two molecule state ("joint — interstice") is rising with temperature increase. By means of the original vector modeling it is established that in the process of cooling the molecules of type one form hexagonal packing as opposed to the solid phase structure. The molecular coordination in type two molecules normally corresponds to the percolation threshold on joins of hexagonal packing; however, with the temperature increase (up to 90-110 K) the pentagonal coordination is 1590 +/-140 J/mole.

Keywords: methane, liquid phase, nanoparticles, synergy, contraction, energy dissipation, molecule differentiation, "joint — interstice" equilibrium, transition energy, transition entropy, liquid vectors, percolation on the "joins", hexagonal packing, pentagonal coordination.

Кластерные представления используются в моделировании свойств и структуры твердой [14], газообразной [1] и жидкой [4], [5] 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 [1]. В работе [5] получены соотношения в рамках дискретно-континуальной модели, на основании которых сделан вывод о проявлении ассоциации молекул в предкритической области жидкой фазы н-алканов. В работах Г. А. Мельникова с соавторами [4] 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.

Целью данной работы является моделирование особенностей строения и структуры жидкого состояния метана в связи с синергетикой структурных единиц жидкости. Эта цель достигается в рамках развиваемой авторами модели структурных единиц жидкости [10; 12] и теории перколяции [15].

Формализм модели. Для решения поставленной задачи воспользуемся формализмом моделирования контракции воды в жидком состоянии [8; 22]. 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 [9; 10; 12].

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 $K = 1/\Delta \ln(n)$ [8; 22].

В случае линейной зависимости обратной величины изотермической сжимаемости (β_T) от давления (d(1/ β_T)/dP = C, где C — постоянная) и характеристики несжатого состояния системы ((1/ β_T) = 0) формула для оценки величины K при давлении (P_c) имеет вид [22]

$$K_1 = k_{l.\,p.} \cdot \mathbf{K}_{\mathrm{f}} \cdot \mathbf{K}_{\mathrm{g}},\tag{1}$$

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) уравнения по Ми [19]

$$m + n = 3 \cdot (C - 2),$$
 (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 (1) и (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

[16; 20]) и типа 2 (вне решетки [16; 20]) соответственно [22]. Таким образом, в случае D₂O-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 [16; 20]) 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 [13, с. 304]). В качестве названия надмолекулярных соединений метана, как и в случае воды, используем предложенное Кирквудом [17] словосочетание «структурные единицы жидкости».

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) [10]

$$Y = C_s / (\lambda \cdot g^{1/2}), \qquad (3)$$

где C_s — скорость звука; λ — коэффициент теплопроводности.

Функции Y(T) в случае H₂O-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 ультравязкой воды [10].

В данной работе ЛДФ по (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 рис. 1. Все необходимые для расчетов данные взяты по [21]. Кривой (у) (рис. 1) соответствует наиболее протяженный линейный участок при температурах 130-160 К с наибольшим коэффициентом

Рис. 1. Зависимость значений ЛДФ (Y, м²·К/Дж) от температуры (T, K): y, y₁, y₂, y₃ — по формулам (3)–(5) и линейные аппроксимации (y, y₂, y₃) для области температур 130-160 K; a, b, c — по формуле (3) и литературе [4] (a), [13, c. 304] (b), [3] (c)



корреляции (0,9999). При экстраполяции отмеченного участка (у) 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, y₁, y₂, y₃), представленных на рис. 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 [4]; *b* — по [13, с. 304], *c* — по [3].

В случае кривых у, у₁, у₂, у₃ (рис. 1) расчетные формулы параметра (g) получены введением поправок в уравнение [3] по методике [10; 12]

$$\sigma_1 \cdot V/(\mathbf{r} \cdot \mathbf{g}^{1/3}) = \mathbf{K}_{01} \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{T},\tag{4}$$

где $K_{01} = f_{01} \cdot (f_{02} - f_{03}), f_{01}, f_{02}, f_{03}$ — коэффициенты; $f_{02} = \{1 - [\ln(2\pi g)]/(2g) + 1/(2g) - 1/(6g^2) + 1/(90g^4) - ...\}; f_{03} = P_s V/(RT); V, R, T$ — объем жидкости, газовая постоянная и температура (K); σ_1 — поверхностное натяжение

$$\sigma_1 = \sigma + A_G/F, \tag{5}$$

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 [14], и с нашими оценками по методике [12] из соотношения значений плотностей твердой и жидкой фаз метана, взятых по работам [18; 21].

Кривые у, у1, у2, у3 (рис. 1) различаются по методике оценки величины A_G в формуле (5). В случае (у) свободная энергия межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара (A_G) оценивалась по Е. С. Рудакову [7] графическим интегрированием P-V изотерм пара по данным [21]. Как отмечалось, в этом случае получены наилучшие характеристики линейного участка функции Y(T). В случае кривых y₁, y₂ и y₃, построенных для сравнения с (у), использованы упрощенные методики расчета величины (A_G) в (5). При экстраполяции линейного участка в область низких температур нулевое значение Y достигается при температурах ниже температуры тройной точки метана в случае кривых y₁ и y₂ и при температуре выше тройной точки — в случае кривой y₃. Последнему случаю соответствует значение A_G = 0. В случае кривых y₁ и y₂ при оценке значений g в (4)–(5) использовали выражение A_G = R·T·ln(R·T / (P_s·V_s)) – K_s·(R·T – - P_s·V_s), где K_s = 1 для y₁ и K_s = 1/3 — для y₂; V_s — объем равновесного пара.

Размеры структурных единиц метана на линии насыщения жидкости. Структурные единицы СН₄-жидкости по своим размерам относятся к наночастицам: эффективный диаметр частицы при температуре тройной точки метана составляет 1,63 нм.

Найденные по уравнениям (4)–(5) значения чисел молекул в структурных единицах жидкости (g), соответствующие значениям величины y (рис. 1), пред-

ставлены на рис. 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. Для сравнения на рис. 2 приведены также результаты вычислений по формулам, взятым из других работ (a [4]; b [13, c. 304]; c [3]). Значения b в 36· π раз меньше, чем c по [3]. Данные a, соответствующие наиболее вероятным по [4], 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 относительно друг друга, а наши значения g укладываются между ними во всем температурном интервале существования жидкого метана на линии насыщения жидкости.

Рис. 2. Значения чисел молекул (g) в структурных единицах CH₄-жидкости при температурах (T, K): g — найдены по формулам (4)–(5); g₁ — (6); *a* — [4], *b* — [3], *c* — [13, с. 304]



Из анализа данных по вязкости (η) жидкого метана [21] с позиций модели структурных единиц жидкости следует, что в ортобарных условиях в широком интервале температур с данными [21] согласуются результаты расчетов по формуле

$$\eta \cong (3/8) \cdot (N \cdot h/(g \cdot V)) \cdot e^{x} \cdot (1 + (g \cdot e^{-x})^{1/3}), \tag{6}$$

где x = $\Delta \mu/(kT)$; $\Delta \mu = kT \cdot \ln (V_s/V) + A_G/N$ — химический потенциал взаимодействия частиц жидкости; N — число Авогадро; h, k — постоянные Планка и Больцмана. Формула (6) отличается от таковой для *вязкости* воды [12] тем, что *в случае метана* в знаменателе формулы величина *g* находится *в первой степени*, тогда как *в случае воды* — *во второй*.

Приведенные на рис. 2 значения (g_1) соответствуют формуле (6). Совпадение значений (g_1) и (g) в широком интервале температур можно рассматривать как успешное моделирование вязкости СН₄-жидкости в ортобарных условиях с позиций модели структурных единиц жидкости. Это обстоятельство, а также рассмотренные выше особенности линейной аппроксимации значений ЛДФ, полученных по формуле (3), могут быть основанием применения модели для дальнейшего моделирования особенностей строения и структуры жидкого состояния метана.

Контракция жидкости и дифференциация молекул метана на два тиna. В формуле (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 , MPa), представлены на рис. 3 в зависимости от температуры (T, K).



Рис. 3. Значения K_g и (m + n) (Y) по формулам (1)–(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, K)

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 K, при котором её значение достигает 24 МПа. При дальнейшем повышении температуры значения $P_g(T)$ уменьшаются до единиц мегапаскалей при критической температуре метана, что отражается в температурном ходе величины K_g , однако радикальных изменений в характере температурной зависимости величины K_g не вызывает.

Найденные по формуле (2) значения суммы показателей (m + n) уравнения по Ми представлены на рис. З двумя сериями данных. Значения первой из них (K₀) относятся к линии насыщения жидкости; в области температур существования стабильного состояния жидкости они, оставаясь в пределах значений K₀ = 20 – 29, увеличиваются по мере повышения температуры согласно уравнению K₀ = 13,14 + 0,0822·T, где (T, K). Значения второй — (K₁₀) относятся к давлению в области 10 МПа, практически не зависят от температуры, K₁₀ = 22,0. Значения всех трех величин (K_g, K₀ и K₁₀) 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 согласуются: для метана приводятся уравнения, в которых m + n = 21, а для молекул типа CX₄ обсуждаются другие варианты, в том числе m + n = 35 [19].

Наибольшие значения величины K_g тоже согласуются с литературными данными, однако в соответствии с результатами моделирования контракции D_2O -жидкости [8; 22] 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 рис. 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 «междоузлие»), 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 *«междоузлие»*.

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 рис. 4 в зависимости от температуры (T, K) 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 K, f_{2-1}) дает *нулевое значение при температуре 20–25 K*, а в случае высокотемпературного участка (128– 179 K, f_{2-2}) — дает *нулевое значение фракции* f_2 при температуре 0 K. При повышении давления наблюдается уменьшение кривизны функций f(T) преимущественно 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 K.



Векторные характеристики структуры СН₄-жидкости. Воспользуемся методикой векторного анализа структуры жидкости, предложенной нами в работе [11]. 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 ($p_1 = 1/n_1$; $p_2 = 1/n_2$) [2, с. 436].

Координационные числа молекул z первой сферы молекул жидкого метана вычислены H. M. Путинцевым [6, с. 62]. Используя соотношение $U_{liq} = (z/2) \cdot R \cdot T_{\kappa p.}$ по [6, с. 60], где $T_{\kappa p}$ — критическая температура (K); U_{liq} — внутренняя энергия взаимодействия [7], и более современные экспериментальные данные по [21], мы повторили расчет значений z. По полученным значениям фракций (f₁, f₂) и z определили «состав» и угловые характеристики (Φ , Φ_1 и Φ_2 — противолежащие сторонам z, z₁ и z₂ углы треугольника) первой координационной сферы молекул метана.

Некоторые из полученных результатов оценок угловых характеристик структуры жидкого метана на линии насыщения жидкости приведены на рис. 5. Величины Φ , Φ_1 и Φ_2 получены с использованием значений g. Для сравнения на рис. 5 приведены значения угловых характеристик $b_{1a} = 180^\circ - \Phi_{1a}$; Φ_{1a} , Φ_{2a} , полученные расчетами с использованием значений g₁ по формуле (6).

Из рис. 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 (g₁) при оценке угловых характеристик не изменяет температурный ход величины Φ_1 : приведенные на рис. 5 значения (b_{1a} = 180° – $-\Phi_{1a}$) 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° +/- 4°).



Проявление значений углов 60° и 120° при температуре 0 К в случае величины Φ_1 означает, что молекулы типа 1 в процессе охлаждения СН₄-жидкости образуют гексагональную упаковку, в отличие от структуры твердой фазы, которая классифицируется как гранецентрированная кубическая [14]. 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, тогда как среднее значение z_2 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 K) соответствует характеристике перколяции *по «узлам» гексагональной упаковки*.

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^o находили по формуле

$$U^{o} = A^{o} + T \cdot (dV/dT) \cdot (dA^{o}/dV)_{T} - T \cdot dA^{o}/dT,$$
(7)

где $A^{o} = -R \cdot T \cdot \ln(K_{f0})$ — 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 для температурного диапазона 120–170 К, в которой S^o — стандартное изменение энтропии перехода «узел—междоузлие» молекул метана в ортобарных условиях при температуре (T, K).

Т, К	120	130	140	150	160	170
А°, Дж/моль	-387	-680	-1006	-1383	-1847	-2467
U°, Дж/моль	2210	1730	1450	1580	2400	4780
Т∙Ѕ°, Дж/моль	2590	2410	2460	2970	4340	7290
S°, Дж/моль·К)	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° составляет 1590 +/- 140 Дж/моль. Это значение практически совпадает с величиной R·T_{кр.} = 1584 Дж/моль и с энергией эффективного парного потенциала, отсчитанного от дна потенциальной кривой (1620 Дж/моль [6, с. 59]). Относительное постоянство характеристик U° и S° перехода «узел—междоузлие» может быть одной из причин линейности ЛДФ по формуле (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 Дж/моль.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Б. В., Кощеев А. В., Маркачев Ю. Е. Численное моделирование процессов предконденсации паров воды и алканов // Математическое моделирование. 2002. Т. 14. № 9. С. 109–116.

2. Займан Дж. М. Модели беспорядка. М.: Мир. 1982. 591 с.

3. *Каневский И. М., Швецов О. К.* К теории равновесных дисперсных систем // Журн. физич. химии. 1983. Т. 57. Вып. 1. С. 206–208.

4. 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.

5. *Неручев Ю. А.* Перспективы построения уравнения состояния «простых» конденсированных систем // Ультразвук и термодинамические свойства вещества. Вып. 36. Курск: КГУ, 2009. С. 34–43.

6. *Путинцев Н. М.* Физические свойства вещества (лед, вода, пар). Мурманск: Изд-во МГАРФ. 1995. 255 с.

7. *Рудаков Е. С.* Понятие о свободной энергии межмолекулярного взаимодействия // Изв. Сибирс. отдел. АН СССР. Сер. хим. наук. 1963. № 3. Вып. 1. С. 115–124.

8. 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. СПб., 2008. С. 81–82.

9. 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. Т. 9(48). С. 44–60.

10. 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. Т. 7(26). С. 112–126.

11. 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.

12. Саргаев П. М. Проявление структуры воды в электрофизических свойствах биосистем и методы мониторинга: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1999. 39 с.

13. *Френкель Я. И.* Собрание избранных трудов. Т. 3. Кинетическая теория жидкостей М.; Л.: Изд-во АН СССР. 1959. 460 с.

14. 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.

15. Broadbent S. B., Hammersley J. M. Percolation processes. I. Crystals and mazes // Pros. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 629–641.

16. *Gorbaty Y. E., Bondarenko G. V.* Water in the supercritical state // Supercritical fluids. Theory and practice. 2007. Vol. 2. № 2. P. 5–19.

17. *Kirkwood J*. The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. \mathbb{N} 10. P. 911–919.

18. *Martonchik J. V., Orton G. S.* Optical constants of liquid and solid methane // Applied Optics. 1994. Vol. 33. Iss. 36. P. 8306–8317.

19. *Moelwyn-Hughes E. A.* The Determination of Intermolecular Energy Constants from Common Physicochemical Properties of Liquids // J. Phys. Chem. 1951. Vol. 55. № 7. P. 1246–1254.

20. 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. № 43. P. 97–107.

21. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release.

22. 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.

REFERENCES

1. Egorov B. V., Koscheev A. V., Markachev Ju. E. Chislennoe modelirovanie processov predkondensacii parov vody i alkanov // Matematicheskoe modelirovanie. 2002. T. 14. № 9. S. 109–116.

2. Zajman Dzh. M. Modeli besporjadka. M.: Mir. 1982. 591 s.

3. *Kanevskij I. M., Shvecov O. K.* K teorii ravnovesnyh dispersnyh sistem // Zhurn. fizich. himii. 1983. T. 57. Vyp. 1. S. 206–208.

4. *Mel'nikov G. A., Melihov Ju. F., Vervejko V. N., Vervejko M. V.* Prognozirovanie strukturnyh, opticheskih i teplofizicheskih svojstv zhidkostej v ramkah klasternoj teorii veschestva // Ul'trazvuk i termodinamicheskie svojstva veschestva. Vyp. 36. Kursk: KGU, 2009. S. 60–66.

5. *Neruchev Ju. A.* Perspektivy postroenija uravnenija sostojanija «prostyh» kondensirovannyh sistem // Ul'trazvuk i termodinamicheskie svojstva veschestva. Vyp. 36. Kursk: KGU, 2009. S. 34–43.

6. Putincev N. M. Fizicheskie svojstva veschestva (led, voda, par). Murmansk: Izd-vo MGARF. 1995. 255 s.

7. *Rudakov E. S.* Ponatie o svobodnoj energii mezhmolekularnogo vzaimodejstvija // Izv. Sibirs. otdel. AN SSSR. Ser. him. nauk. 1963. № 3. Vyp. 1. S. 115–124.

8. Sargaeva N. P., Najmushin A. B., Baryshev A. N., Sargaev P. M. Kriterii vzaimodejstvija akusticheskih polej s komponentami vnutrennej sredy // Materialy jubilejnoj Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii. SPb., 2008. S. 81–82.

9. Sargaeva N. P., Najmushin A. B., Sargaev P. M. Sinergetika strukturnyh edinic i termodinamicheskie svojstva D₂O zhidkosti // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2008. T. 9(48). C. 44–60.

10. Sargaeva N. P., Sargaev P. M. Klastery — suť struktury zhidkogo sostojanija vody // Izvestija RGPU im. A. I. Gercena: Nauchnyj zhurnal: Estestvennye i tochnye nauki. 2007. T. 7(26). S. 112–126.

11. Sargaeva N. P., Sargaev P. M. Koordinacionno-uglovoe raspredelenie molekul vody v rastvorah // Vserossijskij simpozium «Effekty sredy i processy kompleksoobrazovanija v rastvorah»: Tezisy dokladov. Krasnojarsk. 2006. S. 193–194.

12. Sargaev P. M. Projavlenie struktury vody v elektrofizicheskih svojstvah biosistem i metody monitoringa: Avtoref. dis. ... d-ra him. nauk. SPb., 1999. 39 s.

13. *Frenkel' Ja. I.* Sobranie izbrannyh trudov. T. 3. Kineticheskaja teorija zhidkostej M.; L.: Izd-vo AN SSSR. 1959. 460 s.

14. 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.

15. Broadbent S. B., Hammersley J. M. Percolation processes. I. Crystals and mazes // Pros. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 629–641.

16. Gorbaty Y. E., Bondarenko G. V. Water in the supercritical state // Supercritical fluids. Theory and practice. 2007. Vol. 2. \mathbb{N}_2 2. P. 5–19.

17. *Kirkwood J*. The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. \mathbb{N} 10. P. 911–919.

18. *Martonchik J. V., Orton G. S.* Optical constants of liquid and solid methane // Applied Optics. 1994. Vol. 33. Iss. 36. P. 8306–8317.

19. *Moelwyn-Hughes E. A.* The Determination of Intermolecular Energy Constants from Common Physicochemical Properties of Liquids // J. Phys. Chem. 1951. Vol. 55. № 7. P. 1246–1254.

20. 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. № 43. P. 97–107.

ФИЗИКА

NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release.
 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.