

КЛАСТЕРЫ — СУТЬ СТРУКТУРЫ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДЫ

На основании статистики различных частиц, кластерной модели и теории перколяции получена формула для конфигурационной теплоемкости воды. Это позволило разработать методику, рассчитать размеры (g) кластеров и термодинамические свойства жидкого состояния воды во всем интервале температур от нуля до критической. При температуре 233 К конфигурационная теплоемкость имеет максимум, при этом число молекул в кластере также достигает максимального значения $g = 44$, в ультравязком состоянии воды (130–160 К) $g = 2-7$ и 0,25 при абсолютном нуле.

Из целого ряда работ [1]–[3] следует возможность глубокого переохлаждения нормальной жидкой воды вплоть до температур 140–160 К. Однако вопрос о существовании непрерывности между нормальной и переохлажденной («ультравязкой» [2]) жидкостью остается открытым [1]–[3]. Однозначное решение задачи непрерывности можно ждать из экспериментов в температурной области от 160 до 240 К [1]. Такие эксперименты трудны из-за быстрой кристаллизации переохлажденной жидкой воды при температурах ниже 230 К и аморфной твердой воды (ASW) при температурах выше 160 К [1]. В то же время для определения низкотемпературного предела существования жидкого состояния можно воспользоваться экстраполяцией характеристик нормальной жидкой воды. Последние должны обладать температурной зависимостью, справедливой в широком диапазоне параметров состояния. В качестве характеристик могут быть использованы, например, функции, в том числе термодинамические, связанные с размерами кластеров воды, среднее число молекул g в которых может быть определено в широком интервале температур. Такие исследования имеют также прикладное значение для биологии [3], криорезервации эмбрионов, процессов протонизации [4], в том числе в масс-спектрометрии [5].

Цель данной работы — исследование особенностей проявления надмолекулярных соединений (кластеров, структурных единиц жидкости) в процессах диссипации энергии в воде на линии насыщения жидкости.

Флуктуации функции распределения и кластеры жидкости

Из статистической физики следует, что учет 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) [6]:

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

Если в качестве (N_ϕ) выбрать значения, совпадающие с числом молекул в кластерах g , то открывается возможность решения задачи экстраполяции.

Флуктуации числа молекул в кластере связаны с изменением числа связей в частице, следствием чего являются локальные изменения температуры и теп-

ловые потоки. Соотношение, в котором учитываются диссипативные явления, наряду с (1) должно содержать коэффициент теплопроводности λ и скорость распространения энергии c по изотермическим молекулярным цепям (скорость звука по работе [7]). 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) [8] при постоянном давлении линейно зависит от температуры величина

$$Y(n_C) = c/(\lambda \cdot n_C^{1/2}). \quad (2)$$

Замена чисел атомов углерода (n_C) в равенстве (2) на число молекул воды в кластере (g) дает формулу, пригодную для апробации:

$$Y = c/(\lambda \cdot g^{1/2}). \quad (3)$$

Несмотря на эмпирическое происхождение формулы (3), она имеет ряд достоинств: учитываются флуктуации функции распределения (1) посредством множителя ($g^{-1/2}$), предполагается дифференциация свойств мономеров и связей в интерьере (объеме) и на периферии (поверхности) кластера, что может быть использовано в доказательстве пригодности кластерной модели для описания жидкого состояния воды. С этой точки зрения, формула (3) может рассматриваться как критерий кластерной модели. С другой стороны, формула (3) характеризует процесс диссипации энергии по изотермическим молекулярным цепям, может иметь название «линейная диссипативная функция» (ЛДФ) и может использоваться для анализа особенностей структуры жидкого состояния.

Энтропия как критерий фазовых переходов

В данной работе ЛДФ используется в качестве критерия адекватности модели и для определения низкотемпературных пределов существования жидкого состояния воды. Определение последних в этом случае оказывается теоретически не обоснованным. Требуется термодинамическое подтверждение наличия фазового перехода. Если последние относятся к переходам второго рода, то, как известно, в точке перехода первые производные свободной энергии (например, энтропия) претерпевают излом, а вторые производные (теплоемкость) — скачок [9].

В ортобарных условиях абсолютное значение энтропии (S^0_T) при температуре (T) и объеме (v), приведенное к стандартному состоянию (S^0_{298}), можно представить в виде

$$S^0_T = S_0 + S_{vib} + S_c + S_{id} + S_{vol}, \quad (4)$$

где S_0 — постоянная; $S_{vib} = \int_{T_i}(C_{vib}/T)dT$ и $S_c = \int_{T_j}(C_c /T)dT$ — колебательная и конфигурационная составляющие энтропии; C_{vib} , C_c и T_i , T_j — колебательная и конфигурационная составляющие теплоемкости и пределы интегрирования; S_{id} и S_{vol} — энтропия смешения и поправки на изменение объема жидкости. Со-

ставляющая S_{vol} зависит от объема жидкости в стандартных условиях (V^0_{298}) и при температуре (T) на линии насыщения жидкости (V):

$$S_{\text{vol}} = R \cdot \ln(V/V^0_{298}). \quad (5)$$

Объемно-поверхностная дифференциация характеристик связей определяется интенсивностью теплового движения. Она может быть также следствием формирования кластеров из различных частиц. Последнее привносит элементы анизотропии в структуру кластеров, что открывает возможность применения к структурным единицам жидкости статистики различных частиц [10], [11] и теории перколяции [12]–[16]. В теории перколяции конденсированная фаза подразделяется на «гель» и «золь», доля которых соответственно равна «гель-фракции» (G) и «золь-фракции» (s). Энтропия смешения (S_{id}) в таком случае есть

$$S_{\text{id}} = -R \cdot (G \cdot \ln(G) + s \cdot \ln(s)). \quad (6)$$

Для анализа температурной зависимости энтропии в области низкотемпературного фазового перехода необходимы данные по колебательной (C_{vib}) и конфигурационной (C_c) составляющей теплоемкости, в том числе метастабильной жидкости [15]. Наиболее сложной, непосредственно связанной с основными характеристиками модели жидкости является конфигурационная составляющая теплоемкости.

Конфигурационная составляющая теплоемкости жидкости

В данной работе используется модель жидкости, в которой единый кластер [12]– [13], [16] содержит элементы дискретности — структурные единицы жидкости [11]. Структурная единица (кластер) воды на линии насыщения жидкости рассматривается как система, содержащая в среднем g принципиально различных частиц (молекул). Изменение числа молекул или связей в структурной единице приводит к изменению конфигураций в системе и вносит вклад (C_c) в конфигурационную составляющую теплоемкости жидкости, который представим в безразмерных единицах $j = C_c/R$, где R — универсальная газовая постоянная. Величина j представляет собой эффективное число степеней свободы конфигурационных колебаний молекулы, связанных с процессами перестройки структурных единиц жидкости.

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 [12]–[13].

Если единый кластер жидкости может быть представлен состоящим из структурных единиц (частиц), то для каждой частицы можно записать константу связи, содержащую W независимых самоуклоняющихся n -шаговых маршрутов в частице [12]–[13]

$$K_b = (1/n) \cdot \ln(W). \quad (7)$$

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 равны 1, число ячеек есть

$$K = g f_0. \quad (8)$$

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

$$K = (g f_0^p)^G. \quad (9)$$

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

$$G = 1 - s; \quad (10)$$

$$p = 1 - x; p = (1 - s^{1/z}) / (1 - s^{(z-1)/z}); \quad (11)$$

$$K_s = s / (1 - s) = \exp(-A_s / (RT)), \quad (12)$$

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 [17]. В случае размещения g различных частиц в K нумерованных ячеек с любым числом частиц в одной ячейке

$$W = (K^g). \quad (13)$$

При подстановке (9)–(13) и значений $n = g$ в выражение (7) получим число независимых маршрутов («число степеней свободы конфигурационных колебаний») молекулы. Полученная величина по своему смыслу совпадает с конфигурационной составляющей теплоемкости, представленной значениями j . Приравняв величину j значениям K_b , получим

$$j = G \cdot \ln(g \cdot 4^p). \quad (14)$$

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

$$j = (1/g) \cdot \ln(K! / (K-g)!). \quad (15)$$

При нарушении равенства $n = g$ в формуле (14) появляется множитель (g/n) , а в (15) — $(1/n)$ 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 [12]–[13]: формулы (14), (15) дают нулевые значения.

Для решения системы уравнений (9)–(14), (9)–(15) необходимы функциональность (z), свободная энергия перехода гель—золь (A_s) и значения g .

Размеры кластеров жидкости

Характеристики кластеров воды в некоторых работах не имеют температурную привязку [14]–[15], [18], приводится одно [19], два [20] значения g или несколько значений в узком температурном интервале [21]–[22], 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 [23], 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 [24]. Количественные результаты возможны в результате применения к структурным единицам жидкости статистики различных частиц [25], [10]. В этом случае [10]

$$p \cdot v = k \cdot T, \quad (16)$$

где давление $p = \sigma / (r \cdot g^{1/3})$ связано с числом молекул g в «дисперсной частице», с поверхностным натяжением σ и с радиусом молекул r ; k — постоянная Больцмана; v — объем молекулы.

Формула (16) не учитывает взаимодействие «дисперсных частиц». При разложении факториалов в ряд Стирлинга используются только два первых члена. Последние два момента переводят соотношение (16) в разряд приближенных при количественных оценках характеристик кластеров воды, содержащих небольшое число (десятки и единицы) молекул в области существования жидкости [11].

В данной работе для расчетов параметра g использовали уравнение

$$\sigma_1 \cdot V / (r \cdot g^{1/3}) = K_1 \cdot R \cdot T, \quad (17)$$

где $K_1 = f_1 \cdot (f_2 - f_3)$, f_1 , f_2 , f_3 — коэффициенты, расширяющие область применения уравнения (16);

$$f_1 = (V_S / V)^{2/3} (R_L / R_S)^2; \quad (18)$$

$$f_2 = \{1 - [\ln(2\pi g)] / (2g) + 1 / (2g) - 1 / (6g^2) + 1 / (90g^4) - \dots\}; \quad (19)$$

$$f_3 = p_G V / (RT); \quad (20)$$

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;

$$\sigma_l = \sigma + A_G / F, \quad (21)$$

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

Коэффициент f_1 (18) 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 отношение площади поверхности сравниваемых. Последнее отражено в формуле (18) отношением межмолекулярных расстояний жидкой (R_L) и твердой (R_S) фаз. Коэффициент f_2 (19) — результат разложения в ряд и дифференцирования (по числу кластеров) факториала ($g!$). Коэффициентом f_3 (20) и слагаемым A_G/F (21) учитываются вклады давления и межмолекулярного взаимодействия насыщенного пара.

Функциональность (координационное число) молекул

Значения координационных чисел молекул воды на линии насыщения жидкости при температуре (t, C) можно оценить по Путинцеву [26]–[27]

$$z_1 = 4,28513 + 1,10378 \cdot 10^{-2} t - 1,81627 \cdot 10^{-5} t^2, \quad (22)$$

Уравнение (22) является результатом обобщения рентгено-дифракционных данных [28]–[31]. Применимость этого уравнения ограничена температурой от тройной точки до $T \approx 600\text{--}610$ К [27]. В области температур, близких к 0 К, формула (22) дает $z_1 \cong 0$. Последнее ограничивает применение (22) при температурах ниже тройной точки воды. В связи с этим в данной работе 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 [32]–[33] 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

$$dz/dx = C/(a+bx), \quad (23)$$

где a, b, C — постоянные, дает уравнение

$$z = C \cdot (C_1 + (1/b) \cdot \ln(a + b \cdot x)), \quad (24)$$

в котором постоянные C и C_1 можно найти из условия: $z = C$ при $x = 0$, где $C = 4$ — число активных центров молекулы воды; $C_1 = 1$; $a = 1$.

Постоянную b будем связывать с образованием и накоплением «дырок» молекулярного размера в жидкости по мере усиления теплового движения частиц. В теории перколяции частицы «золя» представляют собой отдельные мономеры или замкнутые n -меры. Они не имеют общие связи 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

$$b = 1 + s. \quad (25)$$

Учет значений постоянных в уравнении (24) дает уравнение для расчета функциональности молекул воды в конденсированной фазе

$$z = 4 \cdot (1 + (1/(1+s)) \cdot \ln(1 + (1+s)x)), \quad (26)$$

Свободная энергия перехода «гель—золь»

Для получения температурной зависимости z на основании системы уравнений (10)–(12), (26) и конфигурационной составляющей теплоемкости (9)–(15) необходимо моделировать величину 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

$$A_{s0} = (A_L - A_G). \quad (27)$$

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

В процессе плавления твердой фазы единый кластер претерпевает качественные изменения. В рамках модели структурных единиц жидкости [11] единый кластер приобретает элементы дискретности. Этот процесс сопровождается возникновением в конденсированной фазе дополнительного давления $p_L = \sigma/(r \cdot g^{1/3})$. Вклад этого явления может быть учтен в выражении (27) в виде слагаемого $p_L \cdot V$, взятого с отрицательным знаком [9], [34]–[36], где V — молярный объем жидкости. В виде слагаемого $(-p \cdot V)$ в уравнении (27) может быть учтен также вклад давления p , избыточного над давлением насыщенного пара. В ортобарных условиях расчетная формула имеет вид

$$A_s \cong A_L - A_G - p_L \cdot V. \quad (28)$$

Результаты и обсуждение

Некоторые из полученных результатов представлены на рис. 1–4 и в таблице. Для расчетов использовали литературные данные [27]–[31], [37]–[47]. При решении уравнений (15) и (19) учитывали первые три члена в экспоненциальной части ряда Стирлинга. Площадь поверхности молекул F в выражении (21) находили из молярного объема жидкости. Значения A_L и A_G в формулах (21), (27), (28) взяты по Путинцеву [27].

Кластеры, конфигурационная теплоемкость и энтропия

В данной работе представлены результаты расчетов конфигурационной теплоемкости C_c ($C_c = Rj$) по формуле (14) (см. рис. 2 и табл.) и координационных чисел z по (26) (рис. 3) при сочетании формул (10)–(12) и (28).

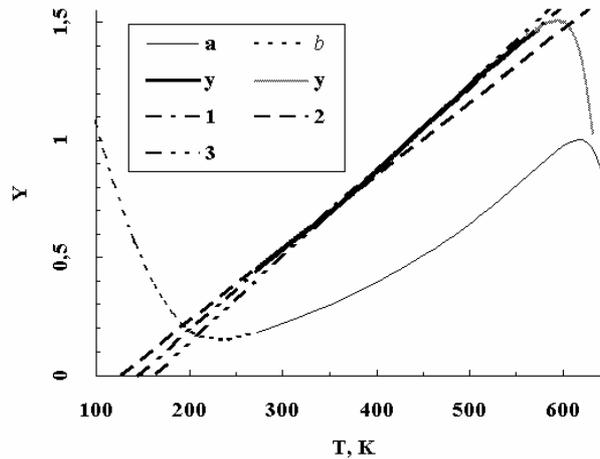


Рис. 1. Зависимость значений Y , $\text{м}^2 \cdot \text{К} / \text{МДж}$ от температуры T , К :
 y — результаты расчетов по формуле (3); 1, 2, 3 — линейная аппроксимация для области температур 273–573 К (1), 273–343 К (2) и 373–473 К (3);
 a и b — значения $g^{-1/2}$ по формулам (17)–(21) и в полиномиальном представлении

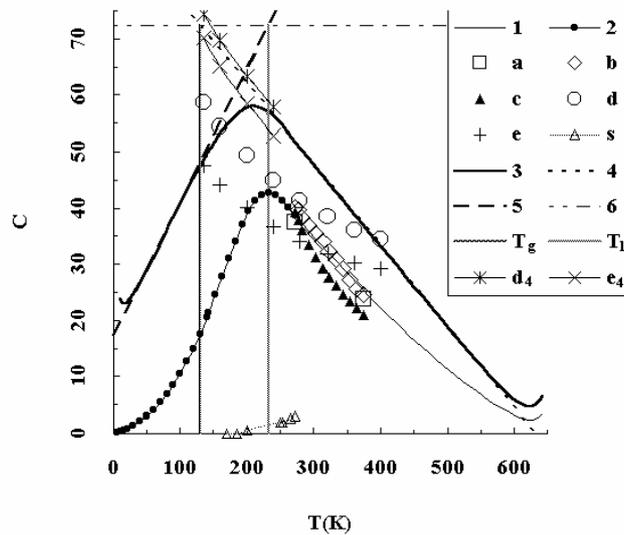


Рис. 2. Конфигурационная теплоемкость воды C_c , $\text{Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$ как функция температуры T , К , по нашим (1, 2) и литературным (s , a , b , c , d , e) данным, и доля конфигурационной составляющей C_c/C_v , % по нашим (3) и литературным (d_4 , e_4) данным: для ортобарных условий (1, 3); метастабильного (2, 3), твердого s [27], жидкого a [47], b [26], [27], c [52], d [51], e [50] и аморфного d ; d_4 [51], e ; e_4 [50] состояний. ($T_g \cong 130 \text{ К}$, $T_1 \cong 233 \text{ К}$ — температура стеклования воды и максимума C_c ; 4, 5 — линейная экстраполяция, b — уровень значения коэффициента пентагональной упаковки твердых шаров, %)

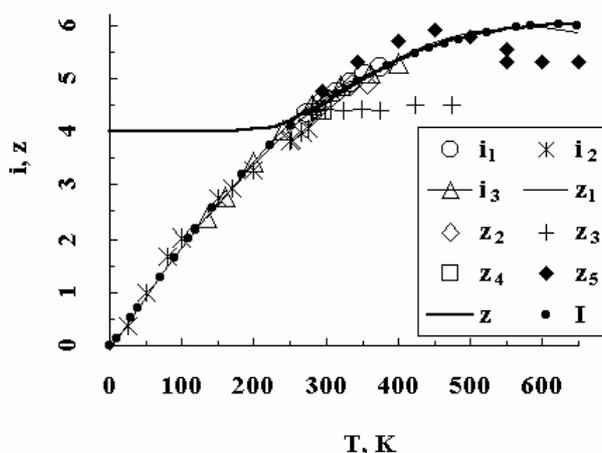


Рис. 3. Функциональность z и колебательная теплоемкость i , C_{vib}/R при температурах (T , К) в различных состояниях воды по нашим z , I и литературным i_1 - i_3 , z_1 - z_5 данным i_1 , z_1 , i_2 [26]–[27], i_3 [50]–[51], z_2 [28], z_3 [29], z_4 - z_5 [30]–[31]. Состояния: на линии насыщения жидкости и метастабильное z , I , твердое i_2 , аморфное и жидкое i_3 , жидкое i_1 , z_1 - z_5 под давлением 1000 бар z_5

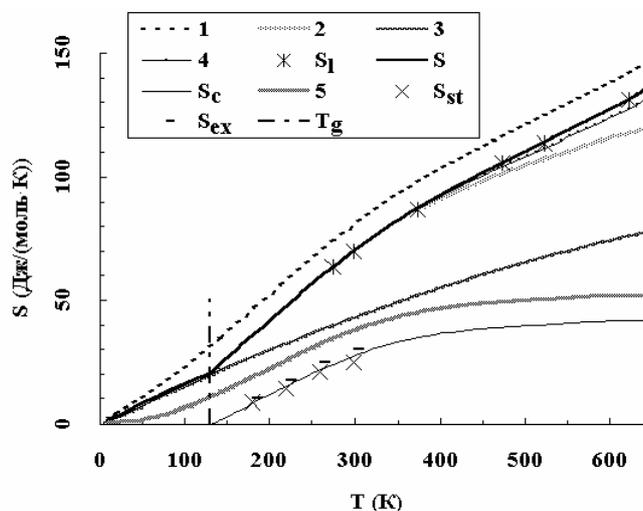


Рис. 4. Энтропия S , Дж/(моль·К) воды в метастабильном и нормальном состоянии S , S_1 по нашим (1 , 2 , 3 , 4 , 5 , S , S_c) и литературным (S_1 [38]–[39], [43]–[45], $S_{\text{st}} - S_{\text{ex}}$ [3]) данным в зависимости от температуры T , К. Обозначения: S — энтропия со всеми поправками (1 — без учета фазового перехода второго рода; 2 — без учета поправок на смешение и изменение объема; 4 — без учета смешения «дырок»); 3 — колебательная составляющая; 5 , S_c , S_{st} — конфигурационная составляющая (5 — без учета фазового перехода второго рода; S_{st} , S_{ex} — по [3]); T_g — температура фазового перехода второго рода (130 К)

В случае воды значения z больше числа активных центров молекулы, что ограничивает применение формулы (15), поскольку не выполняется условие «не более одной частицы в одной ячейке». Использование (27) вместо (28) при расчетах величины C_c приводит к увеличению значений последней на 12% при температурах 600–610 К, где доля конфигурационной составляющей в C_v меньше 10%. Различия значений энтропии при этом не превышают 1%.

Значения g (см. табл.) рассчитывали по формулам (17)–(21) для ортобарных условий при температурах от тройной точки воды до 643 К.

Полученные значения экстраполировали в низкотемпературную область метастабильного состояния воды. В соответствии с третьим началом термодинамики конфигурационная теплоемкость стремится к нулю по мере того, как температура приближается к $T = 0$ К. Соответственно по формулам (7)–(14) значение среднего числа молекул в структурной единице воды при температуре 0 К должно быть равно $g = 1/f_0 = 1/4$.

Характеристики воды на линии насыщения жидкости и метастабильном состоянии при температурах T , К

T , К	g	g_1	C_c	C_v	S_c	S_{vib}	S
0		0,25	0	0	0	0	0
130,00		2,1	17,6	37,2	0,0	19,2	20,4
163,15		7,0	27,7	51,7	5,3	24,1	30,3
203,15		29,5	39,5	68,4	12,2	29,9	42,5
233,15		44,1	42,6	74,8	17,4	34,1	51,7
273,15	30,3	30,2	38,8	74,7	23,9	39,5	63,3
313,15	17,5	17,4	33,2	72,3	29,2	44,6	73,9
353,15	10,8	10,8	28,0	69,8	33,3	49,4	83,2
373,15	8,6	8,6	25,4	68,4	34,9	51,8	87,4
393,15	6,9	6,9	23,0	67,1	36,1	54,1	91,4
423,15	5,1	5,0	19,5	65,0	37,5	57,4	96,9
473,15	3,1	3,1	14,0	61,4	39,0	62,6	105,6
523,15	1,9	1,9	9,1	57,9	40,0	67,4	114,1
573,15	1,3	1,3	4,9	54,6	41,1	71,9	122,5
623,15	1,0	1,1	2,4	52,4	41,6	76,0	131,1
633,15	1,1	1,3	2,6	52,6	41,7	76,9	133,1
643,15	1,4	2,1	3,4	53,3	41,7	77,7	135,6

Обозначения: g , g_1 — средние числа молекул в кластерах по формулам (17–21) и в полиномиальной аппроксимации; C_v , S , C_c , S_c , S_{vib} — теплоемкость при постоянном объеме, энтропия и их конфигурационные и колебательная составляющие с учетом фазового перехода второго рода, Дж/(моль·К)

В нормальной жидкости конфигурационная теплоемкость и значения g возрастают при понижении температуры. Поэтому значения g имеют максимум, который приходится на область температур метастабильного состояния воды. В эту область температур попадают также экстремальные значения конфигурационной теплоемкости по выражению (14) и флуктуаций функции распределения, которые по формуле (1) пропорциональны ($g^{-1/2}$). Поэтому 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. При этом экстремум находится в области температур 228–238 К, соответствующих температуре «гомогенной нуклеации» (T_H) [48] и границе «переохлажденного состояния» с областью крайне неустойчивого метастабильного состояния воды («no man's land») [1–3, 49]. Это, в свою очередь, предопределило выбор функции $g^{-1/2}(T)$ для экстраполяции характеристик кластеров воды в область низких температур. Функция $g^{-1/2}(T)$ (см. рис. 1) имеет минимум при 233 К и максимум при температурах 613–618 К. Значения g , соответствующие этим температурам, равны 44 и 1,0. Значения g по [21]–[22], имеющиеся в области температур 273–373 К, располагаются выше и ниже наших результатов.

Аналогичный вывод следует и в случае сравнения значений C_c для нормальной воды (кривая 1 на рис. 2) с данными работ [26]–[27], [47], [50]–[52]. 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.

В области температур метастабильного состояния воды имеются данные по конфигурационной составляющей теплоемкости для аморфной твердой воды (d [51], e [50] на рис. 2), которые уменьшаются с ростом температуры. Нашим значениям C_c для метастабильного состояния воды соответствует кривая 2 на рис. 2, которая по мере понижения температуры проходит через максимум (при 233 К) и плавно снижается до нуля при 0 К.

Энтропия, рассчитанная по этим данным (I на рис. 4) и ее конфигурационная составляющая (S на рис. 4), имеют повышенные относительно данных [3], [38]–[39], [43]–[45] значения. Совпадение наблюдается в том случае, когда для расчета энтропии (S и S_c на рис. 4) используются значения C_c , которые при температурах от 0 до 130 К ($T_g = 129,7$ К на рис. 2) равны нулю и скачкообразно повышаются при 130 К, достигая уровня кривой 2 (на рис. 2). Температурная зависимость энтропии испытывает излом. По этим признакам в воде при температуре $T_g \cong 130$ К наблюдается фазовый переход второго рода, что совпадает с результатами анализа калориметрических и других исследований [53]–[55].

Энтропию смешения гель- и золь-фракции рассчитывали по формуле (6). Следует отметить, что «дырки» при этом не учитываются. «Дырки» являются новым «веществом». Энтропию смешения последних рассчитывали по выражению (6), используя множитель $(1/(1+s))$ для учета изменения числа частиц в системе. Вклад этого слагаемого можно оценить, сравнивая кривые 4 и 5 (рис. 4).

Функциональность и колебательная теплоемкость

Результаты наших расчетов функциональности (z) приведены (на рис. 3) совместно с данными других работ по координационным числам и колебательной составляющей теплоемкости ($i = C_{vib}/R$) для твердого, жидкого и аморфного состояния воды. Из рис. 3 следует, что объединение данных z и i не лишено основания: в области температур выше тройной точки воды значения z и z_1 , найденные по уравнениям (26) и (22), совпадают с данными [26]–[27] и [50]–[51] 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) уменьшается 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 (22), по которому они рассчитываются, базируется на данных, взятых из области совпадения значений функциональности и колебательной теплоемкости. Из анализа рис. 3 следует, что значения z_1 совместно с данными для аморфной и твердой воды могут быть использованы для оценки колебательной составляющей теплоемкости метастабильной воды, а значения z и z_1 — для стабильной воды. Значения I на рис. 3 являются результатом такого анализа значений z и других имеющихся данных. Сумма значений $(R \cdot I)$ и (C_c) использована в качестве теплоемкости (C_v) в таблице и на рис. 2 при расчетах доли конфигурационной составляющей.

Кластеры и линейные функции

Из анализа данных таблицы и рис. 1–4 следует, что две величины, являющиеся функцией параметра g , имеют линейные участки в температурной зависимости: величина Y по уравнению (3) (y на рис. 1) и доля конфигурационной составляющей $(C_c/C_v, \%)$, представленная значениями 3 на рис. 2.

Кривая зависимости от температуры рассчитанных по уравнению (3) значений величины Y (см. рис. 1) имеет линейный участок в области температур от тройной точки до 573 К (линия тренда 1 на рис. 1). Этот факт 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 (2), на котором основано (3), это различие определено свойствами внутримолекулярных и межмолекулярных связей ароматических углеводов. Адекватность модели подтверждается также более детальным анализом характеристик функции $Y(T)$. Обнаруживаются два линейных участка с высокими коэффициентами корреляции (0,99999). Экстраполяции (2 и 3 на рис. 1) на нулевое значение величины Y дают температуру (128 ± 2) и (163 ± 1) К. Первое значение совпадает с температурой стеклования (T_g , 124, 126 и 136 К [53–55]), а второе — с температурой кристаллизации ультравязкой воды (T_x), которая находится выше 159 К [1]. Линия тренда участка температур 273–573 К (1 рис. 1) достигает значения $Y = 0$ при ≈ 150 К, то есть попадает в середину температурного диапазона ультравязкой воды. Две области жидкого состояния, находящиеся по разную сторону «no man's land», оказываются связанными линейными функциями.

Долю конфигурационной составляющей $(C_c/C_v, \%)$ рассчитывали по формуле $100 \cdot C_c/C_v = 100 \cdot j/(I+j)$. Значения I представлены на рис. 3, C_c и C_v — в таблице. Доля конфигурационной составляющей $(C_c/C_v, \%)$, (3 на рис. 2) имеет максимум при 213 К, оба крыла которого имеют линейные участки. При температурах 40–110 К и 243–583 К коэффициенты корреляции 0,9998. Линейное продолжение высокотемпературного крыла (4, рис. 2) в область низких температур попадает в коридор значений C_c/C_v для аморфной твердой воды [50]–[51] (d_4 , e_4 , рис. 2), а при температуре 129 К, то есть при температуре фазового перехода второго рода, достигает значения коэффициента пентагональной упа-

ковки твердых шаров (72,357%). Линейное продолжение низкотемпературного крыла в область высоких температур (5, рис. 2) достигает этого значения при температуре 233 К, т. е. совпадает с температурой «гомогенной нуклеации» (T_H) [48], верхней границы «no man's land» [1]–[3], [49] и максимума величин g , S_c .

Таким образом, анализ характеристик обнаруженных линейных функций температуры, так же как и в случае расчетов составляющих энтропии, дает значение ≈ 130 К для температуры стеклования как температуры фазового перехода второго рода. Температура нижней границы «no man's land» (163 К) в таком случае относится к фазовому переходу первого рода с энергией фазового перехода $\Delta U = T \cdot \Delta S = S - S_s \cong S - S_{vib} = 163 \cdot 6,1 \cong 1 \cdot 10^3$, Дж/моль. Особенностью данного фазового перехода является то, что кристаллизация ультравязкой воды происходит при повышении температуры.

* * *

На основании статистики различных частиц, теории перколяции и развиваемой авторами модели структурных единиц жидкости получены соотношения для конфигурационной теплоемкости, функциональности и чисел молекул в кластерах, что дало возможность разработать методику расчета характеристик кластеров, теплоемкости, энтропии и их составляющих для воды в жидком состоянии при температурах от 0 К до критической. Получены качественно новые сведения о состоянии воды в экстремальных условиях. Дано обоснование возможности количественного описания свойств воды в рамках кластерной модели.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Smith R. S. and Kay B. D.* The existence of supercooled liquid water at 150 K // *Nature*. 1999. Vol. 398. P. 788–791.
2. *Mishima O., Stanley H. E.* The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature*. 1998. Vol. 396, 26 November. P. 329–335.
3. *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.
4. *Hodges M. P., Wales D. J.* Global minima of protonated water clusters // *Chemical Physics Letters*. 2000. Vol. 324, Issue 4, 7 July. P. 279–288.
5. *Sargaeva N., Hakansson P., 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 10-th International Conference*. Saint-Petersburg, Russia. 2004. P. 58.
6. *Климонтович Ю. Л.* Статистическая физика. М., 1982.
7. *Brigmann P. W.* The thermal conductivity of liquids under pressure // *Proc. of Americ. Acad. of Arts a. Sciences*. 1923. Vol. 59. № 7. P. 141.
8. *Мустафаев Р. А.* Теплофизические свойства углеводов при высоких параметрах состояния. М., 1980.
9. *Карапетьянци М. Х.* Химическая термодинамика. М., 1975.
10. *Каневский И. М., Швецов О. К.* К теории равновесных дисперсных систем // *Журн. физич. химии*. 1983. Т. 57. Вып. 1. С. 206–208.
11. *Саргаев П. М.* Проявление структуры воды в электрофизических свойствах биосистем и методы мониторинга: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. СПб., 1999.
12. *Broadbent S. B., Hammersley J. M.* Percolation processes. I. Crystals and mazes // *Pros. Cambridge Phil. Soc.* 1957. V. 53. Part 3. P. 629–641

13. *Hammersley J. M.* Percolation processes. II. The connective constant // Proc. Cambridge Phil. Soc. 1957. V. 53. Part 3. P. 642–645.
14. *Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A.* Aspects of percolation process for hydrogen-bond networks in water // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. № 9. P. 4185–4193.
15. *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. №. 4. P. 3404–3422.
16. *Займан Дж. М.* Модели беспорядка. М., 1982.
17. *Смирнова Н. А.* Методы статистической термодинамики в физической химии. М., 1982.
18. *Blumberg R. L. and Eugene Stanley H.* Connectivity of hydrogen bonds in liquid water // J. Chem. Phys. 1984, Vol. 80. № 10, 15 May. P. 5230–5241.
19. *Marchi R. P., Eyring H.* Application on significant structure theory to Water // J. Chem. Phys. 1964. Vol. 68. № 2. P. 221–228.
20. *Luck W. A. P.* Spectoscopic Studies Concerning the Structure and the Thermodynamic Behaviour of H₂O, CH₃OH and C₂H₅OH // Disc. Farad. Soc. 1967. № 43. P. 115–127.
21. *Nemety G., Scheraga H. A.* Structure of Water and Hydrogen Hydrophobia Bonding in properties. 1. A model for the Thermodynamic Properties of Liquid Water // Chem. Phys. 1962. Vol. 36. № 12. P. 3382–3400.
22. *Hagler A. T., Scheraga H. A., Nemety G.* Structure of Liquid Water. Statistical Thermodynamic Theory // Chem. Phys. 1972. Vol. 76. № 22. P. 3229–3243.
23. *Kirkwood J.* The dielectric polarization of polar liquids // J. Chem. Phys. 1939. Vol. 7. № 10. P. 911–919.
24. *Hippel A. R. von (editt.)* Dielectric materials and applications. N.-Y.: M. II. Press Technology. 1954.
25. *Френкель Я. И.* Собрание избранных трудов. Т. 3. М.; Л., 1959.
26. *Путинцев Н. М.* Физические свойства льда, пресной и морской воды: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. СПб., 1995.
27. *Путинцев Н. М.* Физические свойства вещества (лед, вода, пар). Мурманск, 1995.
28. *Morgan J., Warren B. E.* X-Ray Analysis of the Structure of Water // J. Chem. Phys., 1938. Vol. 6. № 11. P. 666–673.
29. *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.
30. *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.
31. *Gorbaty Y. E., Demianets Yu. N.* An X-Ray study of the effect of pressure on the structure of liquid water // Molecular Physics. 1985. Vol. 55. № 3. P. 571–588.
32. *Vjerrum N.* Structure and properties of ice // Science. 1951. Vol. 115. P. 385.
33. *Куммель Ч.* Введение в физику твердого тела. М., 1978.
34. *Зацепина Г. Н.* Свойства и структура воды. М., 1974.
35. *Рудаков Е. С.* Понятие о свободной энергии межмолекулярного взаимодействия // Изв. СО АН СССР. № 3. Вып. 1. Серия химич. наук. 1963. С. 115–124.
36. *Рудаков Е. С.* Термодинамика межмолекулярного взаимодействия. Новосибирск, 1968.
37. *Перри Д. Г.* Справочник инженера-химика / Пер. с англ. / Под ред. Н. М. Жаворонкова и П. Г. Романкова. Л., 1969. Т. 1.
38. *Вукалович М. П., Ривкин А. С., Александров А. А.* Таблицы термодинамических функций воды и водяного пара. М., 1969.
39. *Варгафтик Н. Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972.
40. *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. № 10. P. 1089–1261.

41. 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., 1975. С. 189–192.
42. Александров А. А., Ларкин Д. К. Экспериментальное определение скорости ультразвука в воде в широком диапазоне температур и давлений // Теплоэнергетика. 1976. № 2. С. 75–78.
43. Ривкин С. Л., Александров А. А., Кременевская Е. А. Термодинамические производные для воды и водяного пара. М., 1977.
44. Ривкин С. Л., Александров А. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара. М., 1980.
45. Кириллин В. А., Сычев В. В., Шейндлин А. Е. Техническая термодинамика. М., 1983.
46. Химическая энциклопедия. М., 1988. Т. 1.
47. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975.
48. Kanno H., Angell C. A. Water: Anomalous compressibilities to 1.9 kBar and correlation with supercooling limits // J. Chem. Phys. 1979. Vol. 70. № 9. P. 4008–4016.
49. Stanley H. Eugene, Buldyrev S. V., Franzese G., Giovambattista N., Starr F. W. Static and dynamic heterogeneities in water // Phyl. Trans. R. Soc. A 2005. Vol. 363. P. 509–523.
50. 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. № 5. P. 3248–3259.
51. Sceats M. G., Rice S. A. A random network model calculation of free energy of liquid water // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. № 111. P. 6183–6191.
52. Путинцев Д. Н., Путинцев Н. М. Теплоемкость и тепловое расширение воды // Вестник МГТУ. 2003. Т. 6. № 1. С. 155–158.
53. Giguere P. A., Harvey K. B. On the infrared absorption of water and heavy water in condensed states // Canad. J. Chem. 1956. Vol. 34. № 5. P. 798–808.
54. Handa Y. P., Klug D. D. Heat capacity and glass transition behavior of amorphous ice // J. Phys. Chem. 1988. Vol. 92. P. 3323–3325.
55. Johari G. P., Hallbrucker A., Mayer E. The glass-liquid transition of hyperquenched water // Nature. 1987. Vol. 330. P. 552–553.

N. Sargaeva, P. Sargaev

CLUSTERS IN THE LIQUID WATER STRUCTURE.

A novel theoretical formula for the configurational part of the heat capacity of water based on the statistic of distinguishable particles, cluster model and the percolation theory is derived. That allowed developing methodology, calculating cluster size and thermodynamic properties of liquid water over the wide temperature range from 0 K to critical. It is found that configurational heat capacity has its maximum and the number of molecules per water cluster (g) is the greatest $g = 44$ at 233 K, while g is 2–7 at the temperature of ultraviscous water (130–160 K) and 0,25 at 0 K.