

УДК:612.015:546.212027

СИНЕРГЕТИКА СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА D₂O ЖИДКОСТИ

В рамках формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции получены соотношения, позволяющие с высокой точностью оценить составляющие изохорной и изобарной теплоемкости и другие термодинамические свойства жидкого состояния воды во всем интервале температур от нуля до критической. Обнаружена изотопная инвариантность углового распределения молекул первой координационной сферы воды и связь значений теплоемкости тяжелой воды с квантовым состоянием частиц с массой D^+ , которое характеризуется как квантовый газ по Эйнштейну.

N. Sargaeva, A. Nimushin, P. Sargaev

THE SYNERGY OF STRUCTURE UNITS AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THE D₂O LIQUID

On the basis of percolation theory and the model of liquid structure units the relationships are derived; they allow to estimate with a high accuracy the isochoric and isobaric heat capacity components as well as other thermodynamic properties of liquid water in the whole range of temperatures from zero to the critical one. It is found that an angular distribution of molecules of the first coordination sphere of water possesses isotope invariance. The relation of heavy water heat capacity values with quantum state of D^+ mass particles characterized as a quantum Einstein gas is also revealed.

Необходимость моделирования составляющих теплоемкости связана с отсутствием концепции строения жидкости, на основании которой можно оценить теплоемкость тяжелой воды (D₂O, оксид дейтерия) в жидком состоянии. Например, в области температур ниже 350 К две серии расчетных значений конфигурационной теплоемкости (C_c) D₂O-жидкости [1] (модель случайной сетки) отличаются в два и более раз, а значения

изобарной теплоемкости (C_p) — понижены относительно экспериментальных [2]. Тяжелая вода является биологически активным веществом: промотирует «запрограммированную» гибель как здоровых, так и злокачественных клеток [3], может использоваться для лечения последних [4]. Таким образом, исследование свойств и структуры жидкого состояния оксида дейтерия связано с одной из сложных проблем современности и является актуальной задачей.

Цель данной работы — моделирование теплоемкости и структуры жидкого состояния тяжелой воды в рамках теории перколяции и развиваемой авторами модели структурных единиц жидкости.

Составляющие теплоемкости и структура жидкости

Поставленная цель может охватывать значительное число свойств и аспектов структуры жидкого состояния тяжелой воды, поэтому требуется их конкретизация. В данной работе остановимся на исследовании тех свойств и структурных особенностей жидкости, которые, во-первых, позволяют выяснить отличительные особенности тяжелой воды, проявляющиеся, например, в биологической активности, и, во-вторых, доступны для сравнения с характеристиками обычной воды [1, 5–8, 9, 10–13]. Структурные особенности жидкостей не могут быть поняты вне связи с тепловым движением частиц, составляющих жидкость [14]. В свою очередь, моделирование форм движения молекул неизбежно приводит к необходимости оценки компонентов теплоемкости жидкости [7].

Термодинамический базис

Будем преимущественно рассматривать жидкость, стабильную в условиях равновесия с насыщенным паром при температурах выше тройной точки, и переохлажденную жидкость — 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 [15]:

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

V , α , β — молярный объем и коэффициенты изобарического расширения и изотермической сжимаемости жидкости;

$$C_p = C_v + \alpha^2 \cdot T \cdot V / \beta; \quad (1)$$

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

$$H - H_0 = \int (C_v + \alpha^2 \cdot T \cdot V / \beta + V \cdot b_1 - \alpha \cdot V \cdot T \cdot b_1) dT; \quad (3)$$

$$dS/dT = C_v/T + \alpha^2 \cdot V / \beta - \alpha \cdot V \cdot b_1; \quad (4)$$

$$S - S_0 = \int (C_v/T + \alpha^2 \cdot V / \beta - \alpha \cdot V \cdot b_1) dT; \quad (5)$$

Принятые стандартные значения энтальпии и энтропии D₂O-жидкости:

$H - H_0 = 12681,7 \text{ J/mole}$ в условиях тройной точки (276,98 K; P_{sat}) [16].

$S - S_0 = 72,36 \text{ J/(mole K)}$ при (298,15 K; 101325 Pa) [16].

Моделирование

В составе изохорной теплоемкости (C_v) выделим конфигурационную (C_c), колебательную (C_{vib}) и инфинитную (C_{inf}) составляющие [7, 8]:

$$C_v = C_{\text{vib}} + C_c + C_{\text{inf}}. \quad (6)$$

Наиболее сложными являются задачи оценки конфигурационной (C_c) и инфинитной (C_{inf}) теплоемкости. Несмотря на тривиальность задачи колебательной теплоемкости (C_{vib}), в случае D₂O-жидкости 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 тяжелой воды содержит характеристики модели жидкости [17–26].

Структурные единицы жидкости

Исследуемую систему рассматриваем с позиций теории перколяции (протекания) [27] в ортобарных условиях при отсутствии внешних полей. В таком случае в системе имеются частицы жидкости и равновесного пара. Первые образуют «гель». «Гель-фракция» (доля) таких частиц равна (G). Вторые — образуют «золь», «золь-фракция» которых $s = 1 - G$. Далее используются [28]:

$$K_s = s/(1 - s) = \exp(-A_s/(R \cdot T)), \quad (7)$$

где K_s — константа равновесия;

$p = (1 - s^{1/z})/(1 - s^{(z-1)/z})$ — доля занятых активных центров молекулы;

z — функциональность (координационное число);

A_s — свободная энергия перехода гель-золь.

Теория перколяции [27] разработана для идеального кристаллического состояния. «Гель» представляет собой «единый кластер», поэтому теория перколяции без изменений не пригодна для описания свойств жидкости. Чтобы «единый кластер» обладал свойством текучести, его приходится разбивать на составляющие [10, 11, 13, 29]. Составляющие единого кластера в модели авторов называются структурными единицами жидкости. **Структурные единицы жидкости** существуют в условиях большого — порядка числа Авогадро — числа частиц в системе, представляют собой системы (большого) канонического ансамбля, содержат по g принципиально различных частиц (молекул).

Конфигурационная теплоемкость

В обозначенных рамках модели структурных единиц жидкости конфигурационная составляющая теплоемкости (C_{c1}) воды моделируется [13] на основании теории перколяции [27]. При моделировании в первом приближении постулируется однородность с позиций теории перколяции [27] всех g молекул структурной единицы.

Конфигурационная теплоемкость, представленная в виде $j = C_{c1}/R$, рассматривается как число степеней свободы конфигурационных колебаний, движений; приравнивается константе связи [27] $K_b = (1/n) \cdot \ln(W)$, где n — число самоуклоняющихся шагов; W — число маршрутов. Полагаем $n = g$; $W = K^g$ — число способов размещения g различных объектов по K нумерованным ячейкам с любым числом частиц в одной ячейке. При $K = (g \cdot f_0^p)^G$, где f_0 — число активных центров молекулы, получим формулу для конфигурационной теплоемкости жидкости [13]:

$$C_{c1} = R \cdot G \cdot \ln(g \cdot f_0^p). \quad (8)$$

Для H₂O-жидкости $f_0 = 4$ [13]. В случае D₂O-жидкости в конфигурационной теплоемкости проявляются неоднородные с позиций теории перколяции молекулы. Формула (8) может быть представлена в виде [17–20]

$$C_{c(f)} = R \cdot G \cdot \ln(g \cdot f^p), \quad f \approx 4 + 6 \cdot (I - 4)^2; \quad 4 < i < 5; \quad i = C_{vib}/R, \quad (9)$$

где f — эффективное число активных центров молекулы, проявляющееся в конфигурационных колебаниях. В случае D₂O-жидкости значения f в области 300 К оказываются в 2,5 раз больше, чем для H₂O [17]. Дальнейшее моделирование связано с классификацией неоднородных с позиций теории перколяции молекул и с оценкой вклада последних в теплоемкость D₂O-жидкости при различных температурах. Формулы, учитывающие вклад «неоднородных» молекул, имеют вид

$$C_{c2} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^2 \cdot f_1 \cdot f_2), \quad (10)$$

$$C_{c3} = C_{c1} + R \cdot G \cdot x \cdot p \cdot k_2 \cdot \ln(4 \cdot g^{4/3}). \quad (11)$$

где $k_2 = 2 \cdot p^4$; $x = 1 - p$ — доля свободных активных центров молекулы D₂O-жидкости; f_1, f_2 — фракции (доли) молекул типа 1 и 2 первой координационной сферы.

В формулах (10) и (11) число активных центров молекулы D₂O, как и в случае H₂O-жидкости, равно 4. Вклад неоднородных молекул в конфигурационную теплоемкость учитывается вторыми слагаемыми. В формуле (10) разделение молекул воды на типы 1 и 2 основано на результатах рентген-дифракционных исследований воды [30–32]. В формуле (11) 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.

Значения конфигурационной теплоемкости D_2O -жидкости представлены на рис. 1 в сравнении с литературными данными. В области переохлажденного состояния D_2O -жидкости две серии данных [1] (модель случайной сетки) различаются в три и более раз. T_g — температура фазового перехода второго рода. Формулы (10) и (11) дают значения конфигурационной теплоемкости D_2O -жидкости, различия которых в масштабе рисунка не видны, поэтому приведены только значения $C_{c(f)}$ и C_{c3} — результаты расчетов по формулам (9) и (11) в области температур от 0 К вплоть до околоскритических температур.

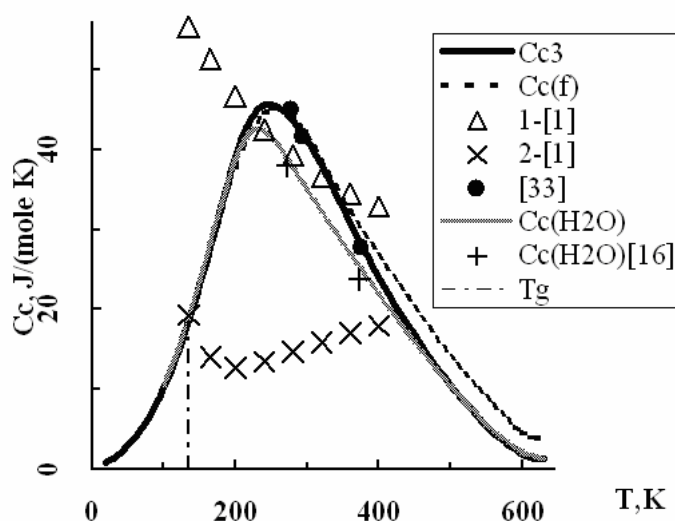


Рис. 1. Значения конфигурационной теплоемкости D_2O -жидкости ($C_{c(f)}$, C_{c3}), найденные по формулам (9) и (11) при температурах (T , К), в сравнении с данными для H_2O [13] и литературными данными [1, 16, 33]

При дальнейшем моделировании теплоемкости D_2O -жидкости обнаруживается слабосвязанное состояние частиц с массой D^+ , которое характеризуется [22, 26] свойствами идеального одноатомного квантового газа по Эйнштейну [34].

Число молекул в структурной единице жидкости

Методику [13] используем для оценки значений среднего числа молекул (g) в структурной единице жидкости как для стабильного, так и для переохлажденного состояния. На основании формул (9)–(11) и третьего начала термодинамики при температуре 0 К число молекул в структурной единице воды равно 0,25. Функция $g(T)$ имеет максимум в области переохлажденного состояния жидкости. Максимум значений g и температуру максимума находили по условию $dg^{-1/2}(T)/dT = 0$.

Для расчета значений g в области стабильной жидкости использовали соотношения, взятые из работы [13]. Поправку на «поверхностное натяжение» насыщенного пара (A_G/F) представляли в виде слагаемого

$$\sigma_{\text{gas}} = (1/F) \cdot (R \cdot T \cdot \ln(R \cdot T / (P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{gas}})) - k_{\sigma} \cdot (R \cdot T - P_{\text{sat}} \cdot V_{\text{gas}})), \quad (12)$$

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

Сравнение значений g D₂O-жидкости с данными для H₂O представлено на рис. 2. Число молекул (g) в структурных единицах D₂O-жидкости имеет максимум при 236,2 К и минимум — при 610 К.

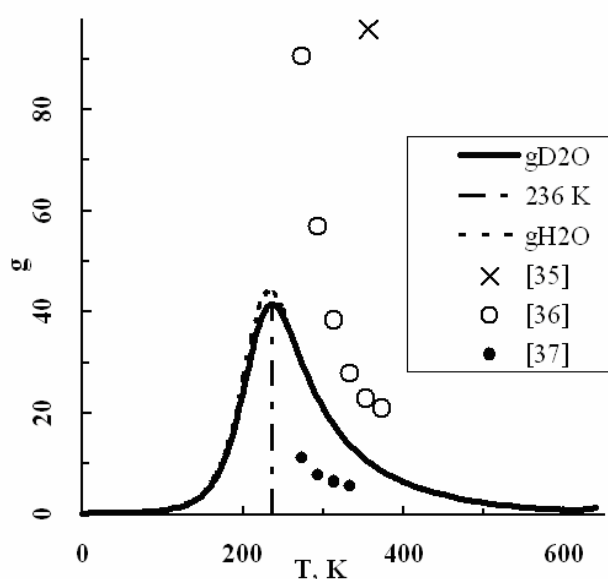


Рис. 2. Значения чисел молекул (g) в структурных единицах D₂O-жидкости при температурах (T , К) в сравнении с данными для H₂O-жидкости

Число молекул в области максимума в случае D₂O-жидкости (41,6) меньше, чем максимальное значение g (44,1 при 233,5 К) в H₂O-жидкости [13]. Значения чисел молекул в кластерах стабильной H₂O-жидкости по данным [35–37] располагаются по разные стороны линии тренда наших значений g .

Два типа молекул первой координационной сферы

Структура жидких H₂O и D₂O преимущественно характеризуется на основании рентгено- и нейтронодифракционных данных [30–32, 38–39]. Молекулы первой координационной сферы воды подразделяют [30–32] на фракции (доли): f_1 и f_2 — для межмолекулярных расстояний 0,28 нм и

0,33 нм, соответствующих положениям молекул первой координационной сферы в решетке и междуузлиях. Умножением фракций f_1 и f_2 на координационное число (функциональность) z получается число молекул первого (n_1) и второго (n_2) типа в первой координационной сфере воды. Несмотря на широкий диапазон температур (до 770 К) и давлений (до 1,9 ГПа), которые охватывают дифракционные исследования воды, на основании таких исследований не удастся сравнить параметры структуры H_2O и D_2O даже на уровне первой координационной сферы из-за разрозненности данных и отсутствия информации по угловому распределению молекул (n_1) и (n_2) типа.

Переходы молекул из одного положения в другое обусловлены движениями атомов и молекул, которые проявляются в колебательной (C_{vib}) и конфигурационной (C_c) теплоемкости. Это может быть основанием для установления количественной связи фракций f_1 и f_2 с компонентами теплоемкости. На линии насыщения жидкости при температурах, прилегающих к тройной точке, в рентгенодифракционных спектрах H_2O и D_2O различия не обнаруживаются [30], поэтому положим, что в случае тяжелой воды, как и для H_2O [6–8], в ортобарных условиях справедливо

$$f_2 = ((a_1 \cdot i + a_2 \cdot j)/(i + j))(1 + s); \quad f_1 = 1 - f_2, \quad (13)$$

где R — универсальная газовая постоянная; $i = C_{vib}/R$, $j = C_c/R$ — безразмерное представление колебательной и конфигурационной теплоемкости; $a_1 = 1 - 1/(I - 1)$ и $a_2 = 1/i$ — коэффициенты; s — доля «дырок».

В теории перколяции 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, что доля дырок равна золь-фракции (s) [13].

Значения f_1 и f_2 в данной работе использованы для расчетов колебательной теплоемкости, чисел молекул первого (n_1) и второго (n_2) типа и углового распределения молекул первой координационной сферы тяжелой воды в широком интервале температур.

Колебательная теплоемкость

Спектры излучения и поглощения среды содержат информацию о структуре системы, являются основой оценки колебательной теплоемкости. Финитные движения молекул как целого проявляются в спектрах либрационно-трансляционных колебаний частиц жидкости. Расшифровка таких спектров включает задачу температурного сдвига частот. Существующие подходы (по Скитсу и Райсу [1], Н. М. Путинцеву [33], Н. М. Пу-

тинцеву и В. Н. Путинцеву [9]) не учитывают трансформацию свойств молекул воды в положениях «сетка связей» — «междуузлие».

В данной работе колебательную теплоемкость рассчитывали по Эйнштейну. Частоты колебаний (см⁻¹) 2550; 1220; 2550; 540; 415; 340; 193; 170; 58 при 276,98 К взяты по Н. М. Путинцеву [33]. При других температурах частоты внутримолекулярных колебаний оценивали по работам [31, 32], для расчета либрационных и трансляционных частот использовали формулы, учитывающие два типа молекул первой координационной сферы:

$$v = v_0 \cdot \exp(-k \cdot dT); \quad k = -k_0 \cdot d \ln v / dT; \quad (14)$$

$$k = (k_1/R)^{1/2}; \quad k_1 = (f_1 \cdot \alpha_1^2 + f_2 \cdot \alpha_2^2) \cdot V \cdot T / \beta,$$

где α_1, α_2 — коэффициенты теплового расширения молекул типа 1 и 2 первой координационной сферы (оценивали по данным работ [30–33]).

Результаты расчетов колебательной теплоемкости D₂O-жидкости приведены на рис. 3 в сравнении с другими данными.

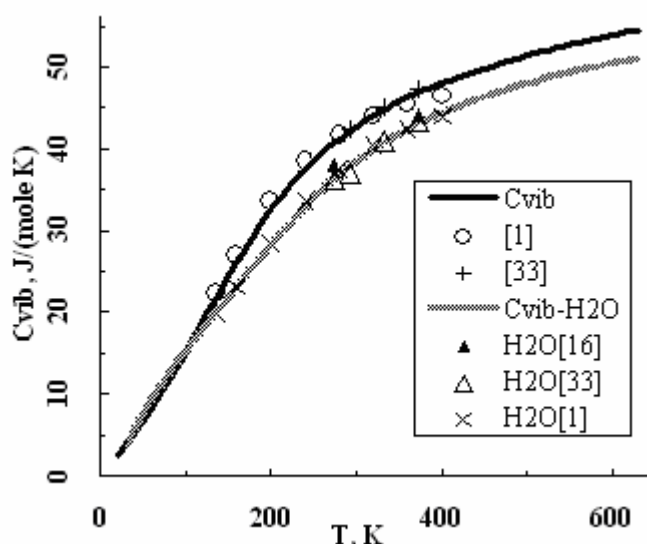


Рис. 3. Колебательная теплоемкость (C_{vib} , J/(mole K)) D₂O-жидкости при температурах (Т, К) в сравнении с данными для H₂O-жидкости и данными работ [1, 16, 33]

Инфинитная теплоемкость

Как и в случае обычной воды [7, 8], инфинитную составляющую теплоемкости связываем с движениями частиц «золя»:

$$C_{inf} = n \cdot (R/2) \cdot s, \quad (15)$$

где s — золь-фракция; n — число степеней свободы инфинитных движений молекулы.

Инфинитная составляющая теплоемкости (15) монотонно возрастает от значений, близких к нулю при 233 К до $8\text{--}9 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ в области критической температуры. Для оценки особенностей инфинитных движений молекул сравнивали расчетные и экспериментальные значения изохорной теплоемкости (C_v) тяжелой воды. Число степеней свободы (n) молекул D_2O -жидкости в состоянии золя равно 4, что соответствует поверхностному движению молекул. 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.

Изохорная теплоемкость

Изохорную теплоемкость находили по формуле (6). Результаты расчетов значений C_v D_2O -жидкости с учетом формулы (11) приведены на рис. 4 в сравнении с данными других авторов. Два ряда значений [1] получены нами суммированием значений колебательной теплоемкости и конфигурационных теплоемкостей, приведенных в работе [1]. Скачок теплоемкости при температуре T_g обусловлен отсутствием конфигурационной теплоемкости жидкости при температурах ниже температуры фазового перехода второго рода. Максимум значений C_v находится в области переохлажденного состояния жидкости, минимум — при температурах 580–600 К. При температурах вплоть до окологкритических расхождение расчетных и справочных [40] значений не превышает 1%.

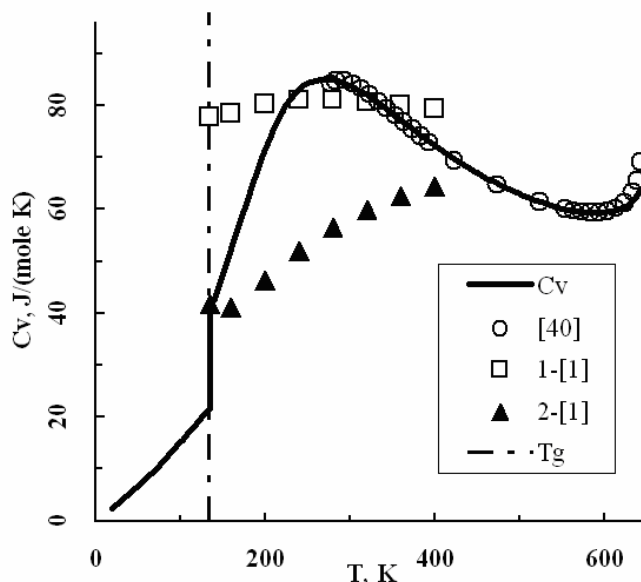


Рис. 4. Изохорная теплоемкость (C_v , J/(mole K)) D_2O -жидкости при температурах (Т, К) в сравнении с данными работ [1, 40]

Изобарная теплоемкость

Изобарную теплоемкость рассчитывали по формуле (1), используя приведенные на рис. 4 значения изохорной теплоемкости и литературные данные по плотности и сжимаемости жидкости. При отсутствии необходимых данных в области переохлажденного состояния жидкости использовали экстраполированные величины. Сравнение результатов расчетов с данными других авторов приведено на рис. 5.

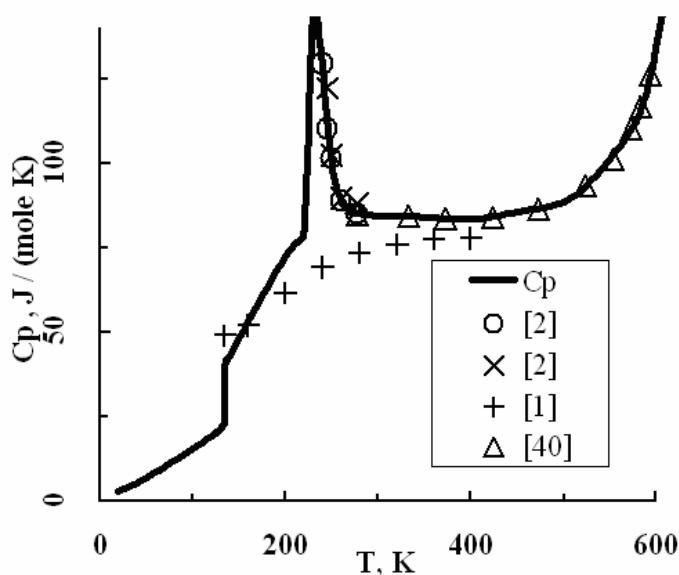


Рис. 5. Изобарная теплоемкость (C_p , J/(mole K)) D₂O-жидкости при температурах (T, K) в сравнении с данными работ [1, 2, 40]

Применение модели

Оценка температуры фазового перехода второго рода по теплоемкости

Температурная зависимость отношения $100 \cdot (C_c) / (C_c + C_{vib})$ для D₂O-жидкости приведена на рис. 6. Характерной особенностью представленной функции является наличие максимума и линейных участков, причем продолжение (1) правого крыла в низкотемпературную область пересекает линию, соответствующую коэффициенту пентагональной упаковки (72,357%), при температуре, совпадающей с температурой фазового перехода второго рода ($T_g = 135$ K). Аппроксимация (2) пересекает линию коэффициента пентагональной упаковки при температуре 168 K, которая практически совпадает с температурой нижней границы «по man's land» [41]. Максимум соответствует области критической температуры T_{cr1} [41, 42].

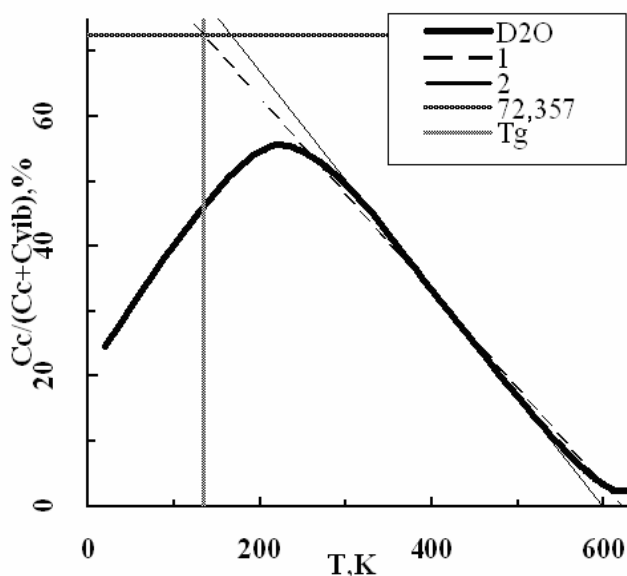


Рис. 6. Отношение теплоемкостей $C_c/(C_c+C_{vib})$ при различных температурах

Определение температуры фазового перехода второго рода по энтропии

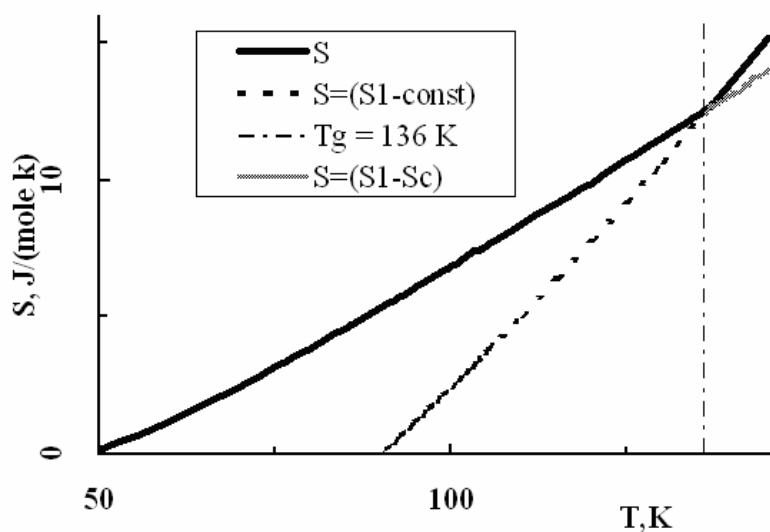


Рис. 7. Энтропия (S) переохлажденной D₂O-жидкости в области температуры фазового перехода второго рода

Энтропию D₂O-жидкости находили по формуле (5). Низкотемпературные значения энтропии приведены на рис. 7 в виде двух кривых, в одной из которых не учитывается конфигурационная составляющая ($S = S_1 - S_c$), а в другой — вычитается постоянная ($S = S_1 - \text{const}$). Температура пересечения кривых соответствует температуре фазового пере-

хода второго рода, при которой, как известно, наблюдается излом функции S(T).

Метастабильность переохлажденного состояния D₂O-жидкости

На рис. 8 и 9 приведены функции, характеризующие переохлажденное состояние D₂O-жидкости как метастабильное. Значения свободной энергии (G_{ms}), энтальпии (H_{ms}) и энтропии (S_{ms}) найдены по разности значений для жидкой и твердой фазы. Отношение давления насыщенного пара жидкой фазы (P_{liq}) и твердой (P_{solid}) рассчитывали по формуле $G_{ms} = R \cdot T \cdot \ln(P_{liq}/P_{solid})$.

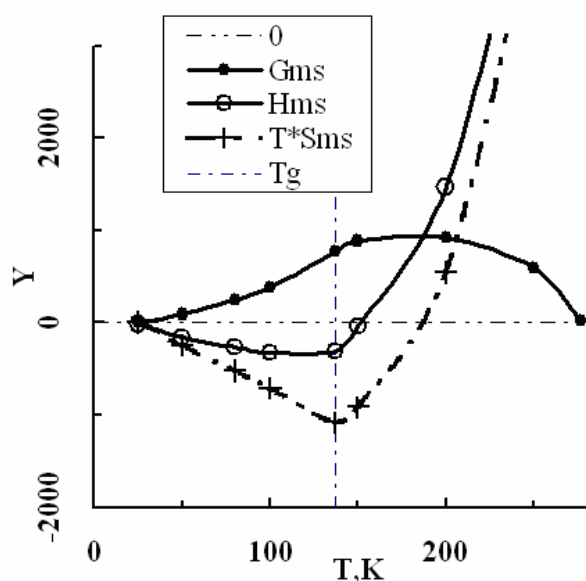


Рис. 8. Функции метастабильности переохлажденной D₂O-жидкости

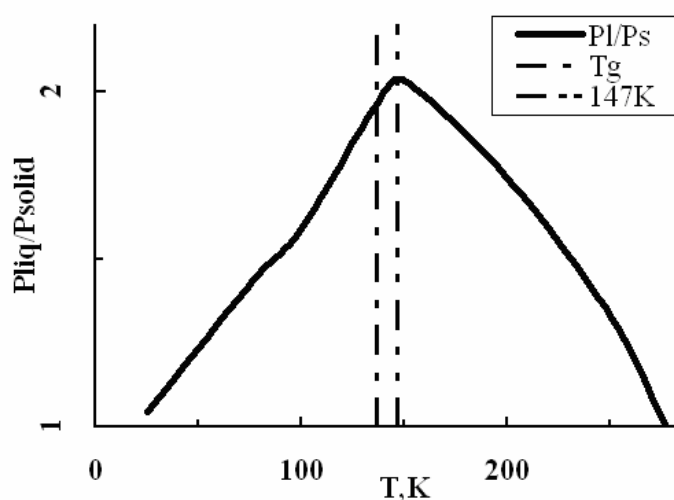


Рис. 9. Отношение давления насыщенного пара жидкости и твердой фазы (P_{liq}/P_{solid}) как функция метастабильности переохлажденной D₂O-жидкости

Функция G_{ms} в области переохлажденного состояния имеет положительные значения, что характеризует жидкость как метастабильную систему. Наибольшие значения G_{ms} относятся к области «no man's land». Линия тренда G_{ms} не имеет изломов, в том числе и в области температуры фазового перехода второго рода. В отличие от G_{ms} , функции H_{ms} и $T \cdot S_{ms}$ претерпевают излом при температуре T_g . При температурах ниже 150 К функции H_{ms} и $T \cdot S_{ms}$ имеют отрицательные значения. Вторая из них входит в расчетную формулу G_{ms} с обратным знаком, поэтому при температурах ниже 150 К положительные значения G_{ms} связаны с энтропийным фактором, а при температурах выше 187 К — с энтальпийной составляющей свободной энергии перехода твердой фазы в жидкое состояние.

Изотопная инвариантность структуры 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 $n_1 = 2,36$.

Обратная величина значения $n_1 = 2,36$ соответствует порогу перколяции по узлам тетраэдрической решетки $1/n_1 = 1/(2,36) \cong 0,43$ [5]. 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 «междузлиях», вне решетки).

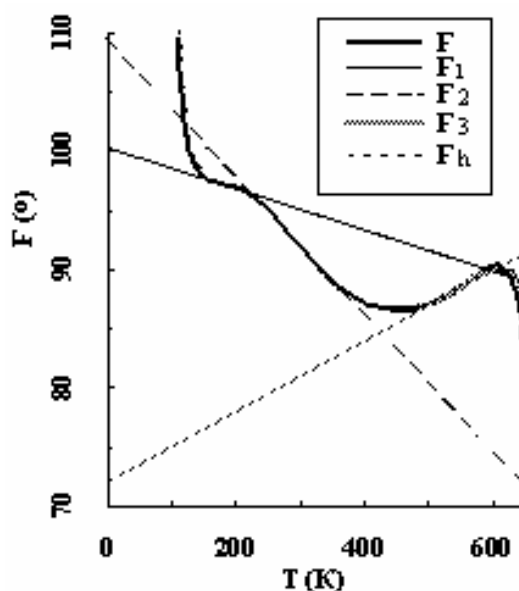


Рис. 10. Угловое распределение молекул D_2O - и H_2O -жидкости ($F = F(T)$ — угловая характеристика (в градусах) векторов z, z_1, z_2 D_2O ; $F_h = F_h(T)$ — соответствует H_2O ; F_1, F_2, F_3 — линии трендов линейных участков $F(T)$ и $F_h(T)$)

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 [5, 18]. Такое сравнение представлено на рис. 10 в виде интегральной функции (в градусах, F для D₂O и F_h для H₂O), соответствующей сумме углов, противолежащих сторонам z_1 и z_2 в образованном векторами z , z_1 и z_2 треугольнике, и дифференциальных ($\Delta F/\Delta T$) функций линейных участков (F_1 , F_2 , F_3) (см. табл.).

Среда, функция (см. рис. 10)	Интервал температур линейного участка, Т, К	Коэффициент корреляции	Значение угла F , ° при $T = 0$ К	Значение угла F , ° при критической температуре	Производная $\Delta F/\Delta T$, °/К
H ₂ O, F_1	163–213 К	0,9947	100,4	89,1	-0,0175
D ₂ O, F_1	149–213	0,9954	100,0	88,7	-0,0175
D ₂ O, F_1	153–213	0,9948	99,7	88,5	-0,0174
H ₂ O, F_2	223–373	0,997	109,6	71,7	-0,0585
D ₂ O, F_2	245–363	0,9986	109,5	72,0	-0,0582
H ₂ O, F_3	493–603	0,995	72,3	91,4	0,0295
D ₂ O, F_3	500–573	0,9929	72,1	91,2	0,0296
D ₂ O, F_3	483–613	0,9903	71,1	91,5	0,0316

В случае тяжелой и обычной воды интегральные значения F и F_h , ° сложным образом и совершенно синхронно зависят от температуры (рис. 10). Имеются три участка линейной зависимости $F(T)$ с высокими коэффициентами корреляции (см. табл.): первый участок (F_1) и второй (F_2) — характеризуют переохлажденную жидкость, второй (F_2) и третий (F_3) — стабильное состояние последней.

Из сравнения углового распределения молекул первой координационной сферы тяжелой и обычной воды, представленного на рис. 10 и в таблице, следует **изотопная инвариантность** углового параметра структуры воды: интегральные кривые F и F_h , соответствующие D₂O и H₂O, 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 К 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 — ком-

бинация 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 ($109,5^\circ$) и (72°).

Обнаруженная изотопная инвариантность углового распределения молекул воды обусловлена проявлением атомов кислорода в рентгенодифракционных данных, что, в свою очередь, подтверждает связь отличительных особенностей теплоемкости D_2O и H_2O с различием свойств тяжелого и легкого изотопов водорода: D^+ — бозон, H^+ — фермион. При температурах выше тройной точки частицы с массой H^+ претерпевают конденсацию по Бозе—Эйнштейну, в то время как частицы с массой D^+ остаются в состоянии квантового газа, по Эйнштейну, и стимулируют конфигурационные движения неоднородных молекул жидкости.

Таким образом, при совместном использовании формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции удается найти критерии количественной оценки структуры жидкости в широком диапазоне параметров состояния, количественно оценить разнообразные свойства с точностью, которая позволяет обнаружить и объяснить причины различия близких по свойствам жидкостей таких, как тяжелая и обычная вода.

* * *

В рамках формализма модели структурных единиц жидкости и теории перколяции получены соотношения, позволяющие с высокой точностью оценить составляющие изохорной и изобарной теплоемкостей и другие термодинамические свойства жидкого состояния воды во всем интервале температур от нуля до критической. Обнаружена изотопная инвариантность углового распределения молекул первой координационной сферы воды и связь значений теплоемкости тяжелой воды с квантовым состоянием частиц с массой D^+ , которое характеризуется как квантовый газ по Эйнштейну.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *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.
2. *Angell C. A., Tucker J. C.* Anomalous Heat Capacities of Supercooled Water and Heavy Water // *Science.* 1973. V.181. P. 342–344.
3. *Uemura T., Moritake K., Akiyama Y., Kimura Y., Shingu T., and Yamasaki T.* Experimental validation of deuterium oxide – mediated antitumoral activity as it relates to apoptosis in murine malignant astrocytoma cells // *J. Neurosurg.* 2002. Vol. 96. P. 900–908.
4. *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.
5. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Координационно-угловое распределение молекул воды в растворах // Всероссийский симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»: Тезисы докл. Красноярск, 2006. С. 193–194.

6. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Тепловое расширение и финитные движения молекул внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов № 138. СПб., 2006. С. 72–73.
7. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Особенности движения молекул и комплексообразование в водных растворах // Всерос. симпозиум «Эффекты среды и процессы комплексообразования в растворах»: Тез. докл. Красноярск, 2006. С. 192–193.
8. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Компонента инфинитных движений молекул в теплоемкости внутренней среды // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов № 138. СПб., 2006. С. 74–75.
9. *Путинцев Д. Н., Путинцев Н. М.* Теплоемкость и тепловое расширение воды // Вестник МГТУ. 2003. Т. 6. № 1. С. 155–158.
10. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Кластеры воды как доминанта структуры внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов № 136. СПб., 2004. С. 109–111.
11. *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., 2005. С. 80–81.
12. *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., 2006. С. 97–98.
13. *Саргаева Н. П., Саргаев П. М.* Кластеры — суть структуры жидкого состояния воды // Известия РГПУ им. А.И. Герцена. Естественные и точные науки: Научный журнал. 2007. Т. 7(26). С. 112–126.
14. *Самойлов О. Я.* Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., 1957.
15. *Карпатьянц М. Х.* Химическая термодинамика. М., 1975.
16. *Эйзенберг Д., Кауцман В.* Структура и свойства воды. Л., 1975.
17. *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.
18. *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. 55–59.
19. *Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М.* Строение и теплоемкость тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2006. № 3–4. С. 59–62.
20. *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 СПбГАВМ. СПб., 2007. С. 74–75.
21. *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 СПбГАВМ. СПб., 2007. С. 75–77.
22. *Саргаева Н. П., Наймушин А. Б., Саргаев П. М.* Моделирование конфигурационных особенностей тяжелой воды во внутренней среде организма // Международный вестник ветеринарии. 2007. № 1. С. 42–46.

23. *Sargaeva N. P., Naymushin A. B., Sargaev P. M.* Компоненты конфигурационной теплоемкости тяжелой воды во внутренней среде // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов СПГАВМ. СПб. № 139, 2007. С. 76–78.
24. *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.
25. *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.
26. *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.
27. *Broadbent S. B., Hammersley J. M.* Percolation processes. I. Crystals and mazes // *Pros. Cambridge Phil. Soc.* 1957. V. 53. Part 3. P. 629–641
28. *Займан Дж. М.* Модели беспорядка. М., 1982.
29. *Sargaeva N. P., Sargaev P. M.* Сверхмолекулярные соединения в кинетических свойствах внутренней среды организма // Актуальные проблемы ветеринарной медицины: Сб. научных трудов № 134. СПб., 2002. С. 99–101.
30. *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.
31. *Горбатый Ю. Е., Демьянец Ю. Н.* Рентгенодифракционные исследования жидкой и надкритической воды при высоких температурах и давлениях. III. Строение первой координационной сферы // *Журнал структур. хим.* 1983. Т. 24. № 5. С. 74–80. *Горбатый Ю. Е., Бондаренко Г. В.* Сверхкритическое состояние воды // *Сверхкритические флюиды. Теория и практика.* 2007. Т. 2. № 2. С. 5–19.
32. *Путинцев Н. М.* Физические свойства вещества (лед, вода, пар). Мурманск, 1995.
33. *Эйнштейн А.* Квантовая теория одноатомного идеального газа. Второе сообщение // *Собрание научных трудов.* Т. 3. М., 1966. С. 489–502.
34. *Luck W. A. P.* Spectroscopic Studies Concerning the Structure and the Thermodynamic Behaviour of H₂O, CH₃OH and C₂H₅OH // *Disc. Farad. Soc.* 1967. № 43. P. 115–127.
35. *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.
36. *Hagler A. T., Scheraga H. A., Nemety G.* Structure of Liquid Water. Statistical Thermodynamic Theory // *Chem. Phys.* 1972. Vol. 76. № 22. P. 3229–3243.
37. *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.
38. *Finney J. L., Bowron D. T., Soper A. K., Loerting T., Mayer E., and Hallbrucker A.* Structure of a New Dense Amorphous Ice // *Phys. Review Letters.* 2002. VOL. 89. № 20. 20553. P.1–4.
39. NIST Standard Reference Database Number 69, June 2005 Release.
40. *Mishima O., Stanley H. E.* The relationship between liquid, supercooled and glassy water // *Nature.* 1998. Vol. 396. 26 November. P. 329–335.
41. *Debenedetti P. B., Stanley H. E.* Supercooled and glassy water // *Physics Today.* June 2003. P. 40–46.