

використати до 85 % теплової ємності бака-акумулятора як при функціонуванні геліоколектора, так і традиційного джерела енергії. Економія умовного палива при використанні геліосистеми за літній сезон експлуатації складає 20 % від загальної економії умовного палива за рахунок технології комбінованого теплопостачання. Більш того, з урахуванням економії до 60 % площі геліоколекторів можливо узгодити середню собівартість виробництва теплоти від геліоустановки із собівартістю виробництва теплоти від традиційного джерела енергії. В цьому випадку, з урахуванням відпущеної теплоти від комбінованої системи теплопостачання за рік як за рахунок геліоколектора, так і традиційного джерела при використанні 85 % з акумуляованої енергії можливо, не використовуючи «зелений тариф», окупити геліоустановку, наприклад, вартістю 400 євро/м², 600 євро/м², 800 євро/м² за 3, 5 та 6 років відповідно, використовуючи тариф на відпущену теплоту від котельні.

4. Висновки

1. Очікуваний за рік економічний ефект за рахунок розробленої технології комбінованого теплопостачання, наприклад, при використанні бака-акумулятора ємністю 16000 кг із убудованим теплообмінником, площею 3,22 м² для обслуговування як геліоколекторів площею 200 м², так і при використанні традиційного джерела енергії складатиме приблизно 180,5 тис. грн./рік. Економія природного газу за рік складає близько 28,6 тис. м³, що дає річне зниження викидів діоксиду вуглецю приблизно 43,8 т/рік.

2. Отримані в роботі результати мають заохочувальне значення для традиційних виробників теплоти щодо використання геліосистем, завдяки яким вони мають можливість використовувати універсальний метод конструктивно-режимної реалізації бака-акумулятора як основи розробленої енергозберігаючої технології комбінованого теплопостачання.

Література

1. Чайковская Е. Е. Поддержание функционирования энергетических систем на основе интеллектуального управления тепло-массообменными процессами [Текст] / Е. Е. Чайковская // Труды 6-го Минского Международного Форума по тепло-массообмену. — ИТМО им. А. В. Лыкова НАНБ, 8-05, 2008. — С. 1—10.
2. Ищук Н. Ф. Система управления комбинированным теплоснабжением на уровне принятия решений [Текст] / Н. Ф. Ищук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2006. — № 3/2(21). — С. 41—44.
3. Ищук Н. Ф. Конструктивно-режимная реализация бака-аккумулятора в комбинированном теплоснабжении [Текст] / Н. Ф. Ищук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2007. — № 2/3(26). — С. 10—12.
4. Ищук Н. Ф. Підтримка функціонування комбінованого теплопостачання на рівні прийняття рішень [Текст] / Н. Ф. Ищук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2007. — № 4/3(28). — С. 51—53.
5. Чайковська Є. Е. Ексергетичний аналіз функціонування комбінованого теплопостачання на рівні прийняття рішень [Текст] / Є. Е. Чайковська, Н. Ф. Ищук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 4/7 (46). — С. 34—36.
6. Чайковська Є. Е. Ексерго-економічний аналіз функціонування комбінованого теплопостачання на рівні прийняття рішень [Текст] / Є. Е. Чайковська, Н. Ф. Ищук // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2010. — № 5/7 (47). — С. 42—44.

Запропонована модель взаємодії і динаміки молекул у воді в рамках теорії ефекту Яна — Теллера. Показано, що головний внесок у властивості води вносять колективізовані лібраційні коливання молекул.

Ключові слова: водневий зв'язок (H-зв'язок), лібраційні коливання, ефект Яна — Теллера.

Предложена модель взаимодействий и динамики молекул в воде в рамках теории эффекта Яна — Теллера. Показано, что главный вклад в свойства воды вносят коллективизированные либрационные колебания молекул.

Ключевые слова: водородная связь (H-связь), либрационные колебания, эффект Яна — Теллера.

The model of interaction and dynamics of molecules in water within the theory of Jahn-Teller effect is offered in this article. It's shown that the main contribution to properties of water bring collectivized librational vibrations of molecules.

Keywords: hydrogen bond (H-bond), librational vibrations, Jahn-Teller effect.

УДК 539.194: 544.273.6: 539.55

О ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ И ДИНАМИКЕ МОЛЕКУЛ В ЧИСТОЙ ВОДЕ

Н. Т. Малафеев

Кандидат физико-математических наук, доцент

Кафедра энергетики и физики

Харьковский государственный университет

питания и торговли

ул. Клочковская, 333, г. Харьков, Украина, 61051

Контактный тел.: (057) 349-45-00,

68-53-47, 098-965-00-68

E-mail: ntmal@ukr.net

Введение

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важнейшими научными и практическими задачами.

Вода всегда привлекает большой интерес исследователей вследствие важности ее для нас как с биологической стороны, так и с технологической, а также аномалий ее свойств, которые до сих пор не получили должного объяснения. Развитие теории жидкого состояния, физики воды по-прежнему остается важнейшей научной и практической задачей.

Анализ последних исследований и публикаций.

Свойства воды широко обсуждаются в различных изданиях, обзорах [1, 2] и монографиях [3–6]. К сожалению, современные теоретические методы исследований и расчетов часто сложны и подчас не всегда легко доступны для понимания даже специалистам [6–10]. Для прогресса в понимании происходящих в воде процессов необходимо привлечение новых физических моделей, методик и подходов [7, 11]. Применение более точной физической модели позволяет быстрее, точнее и понятнее описать свойства исследуемого объекта, а не заниматься поиском громадного числа подгоночных параметров в старых моделях.

Целью данной работы является физическое обоснование нового подхода к модели взаимодействий и динамики молекул в воде, опираясь на теорию эффекта Яна – Теллера, закон сохранения момента импульса и на уточненную методику расчета энергии активации. На базе построенной модели возможно объяснение имеющих аномалий и особенностей структуры воды. В данной работе обобщаются предыдущие работы автора.

Структура воды

Безусловно, вода – это очень активный и сложный объект и всегда представляет собой многокомпонентный раствор или коллоид и поэтому говорят, что нет одинаковой воды. Свойства воды сильно зависят от ее реального состояния, от предыстории, от растворенных в ней веществ: солей, газов и других соединений, их концентрации, сезона, погоды и т. п. Для оптимизации свойств воды для разных технологических применений существуют и разрабатываются новые методы водоподготовки по улучшению ее конкретных свойств (жесткость, органолептика и т. д.).

Только для практически чистой и обезгаженной воды, применяемой в теплоэнергетике, хорошо изучены ее термодинамические и теплофизические свойства [12], которые можно рассматривать как «идеальные», сравнивая их с реальными образцами. Однако физико-химические свойства чистой воды, ее микро- и макроструктура до сих пор еще недостаточно глубоко изучены. Поэтому необходимо дальнейшее изучение свойств чистой воды для объективного сравнения свойств чистой и реальной воды, понимания происходящих в ней процессов взаимодействия молекул.

Вспомним о главных особенностях структуры воды. Около атома кислорода в молекуле воды имеется 4 максимума электронной плотности (орбитали) под тетраэдрическими углами $\Theta_T = 109,5^\circ$, на двух из которых находятся протоны (ядра водорода) (рис. 1) [3–5]. В молекуле вследствие перераспределения зарядов орбиталей

появляются результирующие локальные заряды орбиталей и протонов величиной около 0,33 от элементарного, угол между протонами $\Theta_0 = 104,5^\circ$. Эти значительные локальные заряды обуславливают основной вклад электростатической энергии взаимодействия в общем межмолекулярном взаимодействии между ближайшими молекулами воды и их атомами кислорода O_1 и O_2 через протон в этой связи. Это взаимодействие называется водородной связью (Н-связью) и изображается как: $(O_1-H \dots O_2)$, где (...) – водородная связь между соседними молекулами (рис. 2 и 3). Каждая молекула имеет по 4 Н-связи с другими молекулами, что и позволяет ей построить объемную сетку связей, в отличие от других молекул,

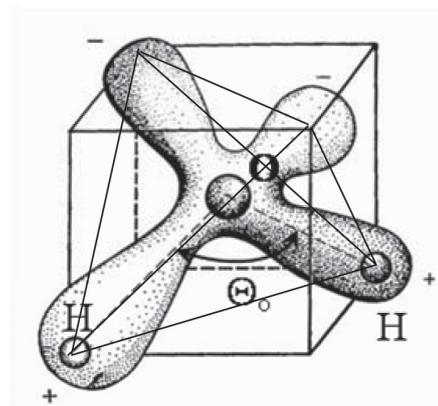


Рис. 1. Пространственное строение молекулы воды и ее электронные орбитали

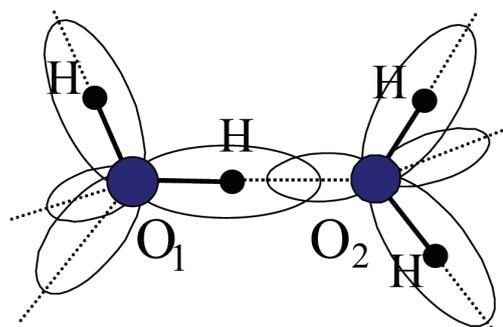


Рис.2. Взаимодействие двух соседних молекул воды в Н-связи и ориентация электронных орбиталей молекул димера воды во льду

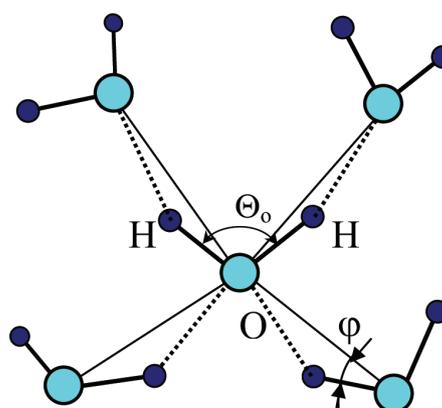


Рис. 3. Модель Поппла изгибов Н-связей около одной из молекул воды

которые даже при более сильных Н-связях могут образовывать лишь линейные или замкнутые цепочки Н-связей.

Поскольку протон не имеет электронной оболочки, то силы отталкивания у него отсутствуют и поэтому он образует самые короткие и сильные связи со всеми другими атомами и молекулами. Так в молекуле воды между атомами кислорода О и водорода Н расстояние 0,095 мкм для свободной молекулы и 0,098 мкм в воде при ионных радиусах кислорода 0,132 мкм и водорода 0,053 мкм. Расстояние Н...О в Н-связи между молекулами равно 0,175 мкм, при межионном расстоянии 0,185 мкм, что говорит о перекрытии электронных орбиталей соседних молекул и о заметном вкладе ковалентности в энергию связи. Молекулы воды имеют очень большую поляризуемость, то есть, при образовании водородной связи заряды орбиталей и протонов заметно возрастают, усиливая тем самым эту водородную связь [3–4].

Малое количество ближайших соседей (четыре) ведет к тому, что структуры воды и льда является сравнительно рыхлыми, и допускают большие перестройки в них, например, льды — I...XII и аморфные льды, клатраты и кристаллогидраты [1–2, 13]. Структура льда, в силу высокой направленности и силы Н-связей, не позволяет, за малым исключением (HF, NH₃), включать в нее чужие молекулы [5]. Поэтому замораживание воды зимой является наиболее эффективным природным способом ее самоочищения.

Вследствие самой большой энергии межмолекулярного взаимодействия вода обладает рядом уникальных особенностей ее свойств среди остальных жидкостей. Она характеризуется наибольшими теплотой парообразования, энергией поверхностного натяжения, теплоемкостью, теплопроводностью и др. Сильные связи в ней ведут одновременно и к самому малому коэффициенту теплового расширения, самой малой сжимаемости сравнительно со всеми другими жидкостями. При замерзании воды связи дополнительно усиливаются примерно вдвое, в первую очередь, за счет роста ковалентного (обменного) взаимодействия перекрывающихся электронных оболочек соседних молекул в водородной связи. При этом вследствие интенсивного обмена электронами Н-связи молекул во льду усиливаются и выпрямляются (рис. 2) [6, 10].

Одна из первых континуальных моделей была предложена Поплом [14]. В ней постулируется, что Н-связи при плавлении льда не разрываются, а лишь изгибаются, создавая структурную неоднородность воды и разрушая правильную кристаллическую структуру. Мерию искривления структуры является угол ϕ , образуемый связью О-Н и линией соединяющей кислорода соседних молекул воды (рис. 3). В случае полного разрыва Н-связей в воде число ее соседей и ее плотность выросли бы вдвое. Попл считал, что разрыв Н-связей с ростом температуры из энергетических соображений мало оправдан, а изгибаться связи могут независимо от других. В рассмотренной модели сохраняется усредненная тетраэдрическая координация соседних молекул воды, но структура воды теряет геометрическое сходство со структурой льда, без ее периодичности из-за значительных неупорядоченных изгибов Н-связей, периодического разрыва заметной части этих связей. В то же время сетка Н-связей сохраняется, и модель Попла трактуют как модель случайной сетки водородных связей. Другие модели неупорядоченных сеток Н-связей также рассматриваются в [15]. К сожалению,

ни одна из этих моделей не объясняет физические причины изгибов Н-связей.

Таким образом, главной особенностью отличия структуры воды ото льда является изогнутость ее водородных связей ($\phi \geq 15^\circ$ [3–5, 15]). В воде, в силу теплового движения и роста амплитуд колебаний атомов и молекул, ближайшие соседи расположены в среднем приблизительно по вершинам тетраэдра, вписанного в куб (рис. 1 и 3) и, соответственно, имеют кубическую локальную конфигурацию со средними углами близкими к тетраэдрическим.

При обычных давлениях лед имеет гексагональную структуру I_h. Это, возможно, обусловлено значительным возрастанием сил связей для замкнутых гексагональных колец из 6 молекул, нететраэдрическим углом Θ_0 между протонами в молекуле воды (рис. 2). Связи в гексагональных слоях сильные, а между ними слабые, и потому слои могут достаточно легко перемещаться параллельно друг другу. Во льду ниже температуры -110°C может существовать метастабильная при обычных давлениях кубическая структура типа алмаза (лед I_c). Она тоже является такой же рыхлой и с аналогичной плотностью и общей энергией, что и лед I_h [3–4]. При высоких давлениях наблюдаются кубические лед-VII и лед-VIII — у них двойная вложенная кубическая структура (I_c + I_c). Поскольку у них каждая молекула теперь имеет по 8 соседей, а их по-прежнему связывают только 4 Н-связи, то вдвое увеличиваются силы отталкивания и межмолекулярные расстояния возрастают. Потому их плотность меньше чем двойная на 10...20 %. Интересно обратить внимание и на существующие при высоких давлениях кубические лед-II и лед-III. Вследствие высокого давления у них значительно изогнуты Н-связи, при практически неизменных межмолекулярных расстояниях с лед-I, и их плотность возрастает на 20 % [3–5, 15] — даже больше, чем в воде.

Определение энергий связи в воде

Все молекулы в конденсированном состоянии связаны между собой силами связи. При рассмотрении величин энергий связи между ними будем рассматривать интегральные межмолекулярные энергии связи в воде при данной температуре с точки зрения термодинамики: полную — как теплоту парообразования (для 1 моля) и среднюю энергию связи между ближайшими молекулами — как энергию активации (мольную) вязкого течения в жидкости.

Растворенные в воде вещества, в зависимости от размеров их атомов и ионов, числа и направленности их связей, могут укреплять или ослаблять структуру воды, соответственно, при этом усиливаются или ослабляются средние энергии связи между молекулами. Эти энергии связывают с величиной энергии активации E_a в жидкости (энергии разрыва связей между молекулами для перемещения ее в соседнюю свободную позицию). Величину средней для данной жидкости или раствора энергии активации E_a можно определить из температурной зависимости динамической вязкости жидкости η , описываемой формулой Аррениуса — Эйринга — Френкеля [8, 9]:

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_0}{RT}\right). \quad (1)$$

Хотя коэффициент A имеет разный вид в разных моделях, можно показать, что в (1) он пропорционален плотности ρ [8, 9, 11], и формула (1) реально пропорциональна кинематической вязкости $\nu = \eta/\rho$. Это согласуется с физическим смыслом кинематической вязкости: из формулы Пуазейля для истечения жидкости через капилляр следует, что вытекание единицы ее объема обратно пропорционально динамической вязкости η , а единицы массы — кинематической ν . То есть, кинематическая вязкость ν описывает вытекание постоянного числа частиц данного раствора ($N = N_a/\mu$, где N_a — число Авогадро, μ — молекулярная масса), что согласуется по смыслу с энергией активации E_a (мольной). Поэтому необходимо рассматривать формулу (1) через кинематическую вязкость ν . Отсюда рассчитываем среднюю эффективную энергию связи (активации) по формуле дискретного дифференцирования для двух близких температур (при $A' = A/\rho \approx \text{const}$):

$$E_a = R \frac{d \ln \nu}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \approx R \frac{\ln \nu_2 - \ln \nu_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}. \quad (2)$$

Результаты расчета величины энергии активации E_a по наиболее точным и подробным стандартным данным для вязкости воды на линии насыщения от точки плавления до критической [12] представлены на рис. 4, кривая 1. На данном графике прослеживается достаточно линейное убывание энергии E_a в области 70...260 °С, а вблизи точки плавления наличие существенной экспоненциальной добавки. Из аппроксимации энергии E_a в предположении, что она линейно стремится к нулю в критической точке воды $t_{кр} = 374$ °С, аналогично поверхностному натяжению в жидкостях, изученной еще Д. И. Менделеевым, получена зависимость [11, 16]:

$$E_a = 15,25(1 - t/374) + 6,37 \exp(-t/26,4) \text{ [кДж/моль]}, \quad (3)$$

где температура t [°С] совпадает для воды с $t = t - t_{пл} = T - T_{пл}$ [К]. Строго говоря, надо рассматривать температуру t относительно тройной точки воды, а не от температуры плавления льда $t_{пл} = 0$ °С, чем однако можно пренебречь.

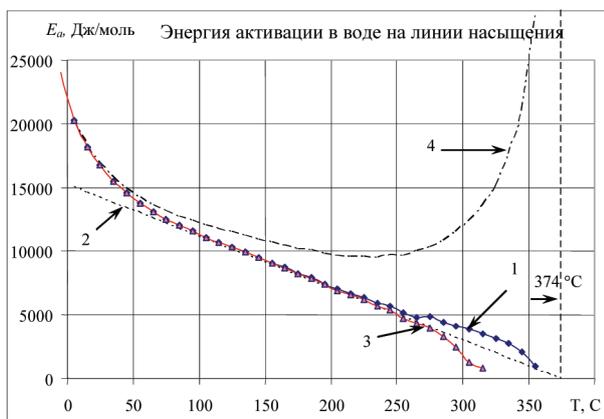


Рис. 4. Температурная зависимость энергии активации воды на линии насыщения: кривая 1 — энергия активации $E_a(\nu)$, 2 — линия аппроксимации линейным членом, 3 — энергия $E_a(\nu_0)$ при учете влияния давления, 4 — энергия активации $E_a(\eta)$, рассчитанная по динамической вязкости η

Среднеквадратичное отклонение кривой (3) от расчетов по данным [12] составляет менее 0,3 % от среднего значения энергии активации на интервале температур до 240 °С, что указывает на надежность полученного результата.

Видим, что величина энергии активации в воде не является, как часто считается, постоянной. Такой ход зависимости энергии активации E_a и наличие двух физически различных вкладов для него не объясняет ни одна из общепринятых теорий [1–6, 15]. Также данное соотношение не согласуется и с общепринятой в химии записью энергии активации с энтальпийным и энтропийным членами: $E_a = \Delta H^* - T\Delta S^*$, так как в ней отсутствуют даже формальные намеки на наличие экспоненциального вклада. Поэтому запись (3) можно рассматривать как физически новое представление энергии активации.

Линейный вклад в (3) можно объяснить понижением величины потенциальных барьеров для движения молекул вследствие роста с нагревом их кинетической энергии, а быстрое уменьшение сил связей вблизи 0 °С обычно связывают с разрушением Н-связей, кластеров [3, 4, 15].

Обычно все аномалии свойств у воды наблюдаются для температур ниже 70 °С, и именно на этой границе вклад экспоненциального члена уменьшается на порядок и становится достаточно малым. Отсюда можно сделать вывод о важности этого члена в соотношении (3) для объяснения аномалий свойств воды. Экспоненциальные вклады наблюдаются и для других свойств воды: плотности, теплоемкости, теплопроводности и др. Именно наличие такого члена обуславливает максимум плотности воды при 4 °С [16], минимум теплоемкости при 37 °С, быстрый рост ее при переохлаждении [15, 17] и т. д.

Поскольку расчеты по экспериментальным данным имеют хорошее согласие с аппроксимацией в интервале температур до 240 °С (рис. 4), то это видимо может свидетельствовать также о постоянстве коэффициента $A' = A/\rho$ в формуле (1) для этого интервала температур, приближенности формулы (2), заметном влиянии температуры и давления на энергию связи E_a выше 240 °С. На кривой 3 показана кривая для энергии E_a с учетом поправки влияния давления и температуры на вязкость ν_0 и плотность. Видим, что их учет уменьшает величину энергии активации $E_a(\nu_0)$ и наблюдается линейность до 275 °С. На кривой 4 показан результат расчета зависимости энергии активации $E_a(\eta)$ по динамической вязкости. Видим вблизи критической температуры прирост энергии активации $\Delta E_a(\eta) \sim C/(T - T_{кр})$, что явно противоречит всякой логике. Широкий минимум на кривой 4 может являться одной из причин заблуждения, что энергии активации E_a от температуры не зависит.

Отметим также, что расчет энергии активации E_a для области переохлаждения воды по экспериментальным данным о вязкости [15] до температур $-15...-20$ °С показывает хорошее ее согласие с аппроксимирующей кривой $E_a(\nu)$ (3) [16]. Ниже этой температуры вязкость и энергия активации E_a возрастают более быстро, что может быть связано как с изменением состояния воды, так и с ошибками измерений.

Полученную величину энергии активации E_a (3) интересно сопоставить с внутренней теплотой парообразования r' (где $r' = r - p\nu''$ — без учета работы расширения пара) во всем диапазоне ее значений. Величина отношения $\beta = E_a/r'$ (рис. 5) показывает какую долю от полной энергии межмолекулярного взаимодействия (теплоты r')

необходимо разорвать молекулу, чтобы двигаться при диффузии или течении внутри жидкости. Потому назовем этот коэффициент β степенью связанности молекул в жидкости.

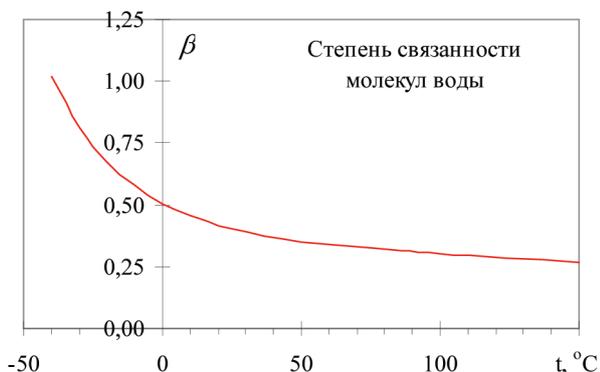


Рис. 5. Температурная зависимость степени связанности молекул воды β в области обычных температур и в области переохлаждения воды

Видим, что выше комнатных температур в воде ($t > 40$ °C) коэффициент β мал и слабо убывает, но вблизи точки плавления и при переохлаждении быстро возрастает. Безусловно интересным является тот факт, что в точке плавления (0 °C) величина коэффициента β достигает значения $\beta_{пл} = 0,5$. Это значение можно рассматривать как критическое для фазового перехода лед — вода. Данную критическую величину можно трактовать как возможность быстрого роста подвижности молекул в воде, сравнительно со льдом, когда в ней может разрываться в среднем половина полных связей между ними. Этим создаются условия для переключения связей с одних молекул на другие и «перекатывания» молекул между соседними слоями в ее объеме при течении.

В анализе [8], проведенном примерно для ста различных жидкостей, было установлено, что отношение величины теплоты парообразования в точке кипения $E_{кип}$ к энергии активации E_a в среднем составляет: $n_{ср} = E_{кип}/E_a = 2,45$ (у нас $\beta_{ср} = 1/n_{ср} \approx 0,4$). Для воды («ассоциированной» жидкости») это отношение сильно меняется и равно $n(0$ °C) = 2,01 ($\beta_{пл} = 0,5$) и $n(100$ °C) = 3,2 ($\beta \approx 0,31$) [8]. Видим, что литературные данные хорошо согласуются с проведенным расчетом для коэффициента β (рис. 5).

При понижении температуры ниже точки плавления вода может находиться в метастабильном переохлажденном состоянии, при этом величина $\beta > 0,5$ и достигает $\beta = 1$ при -39 °C, что соответствует минимально полученной температуре переохлаждения воды [15]. При -45 °C $\beta = 1,14$, что соответствует $E_a = r + \lambda$, где λ — теплота плавления льда. В литературе температуру $T_s = 228$ K (-45 °C) связывают с λ — точкой воды [3, 15], но описывают ее степенной функцией. Вследствие сохранения при переохлаждении высокотемпературных колебаний, роста сил связи и частот колебаний, с охлаждением быстро возрастают теплоемкость [15, 17], велика внутренняя энергия переохлажденной воды и потому такое состояние является энергетически неустойчивым — метастабильным. Ниже этой температуры можно ожидать полное торможение высокотемпературных колебаний и замораживание изгибов Н-связей, что приведет к стеклованию льда и превращению его в аморфный лед.

Обсуждение результатов

Жидкости характеризуются более слабыми связями, чем твердые вещества. Однако локально, вследствие еще значительных сил связи между ними, около любой молекулы средние направления связей с ближайшими соседями изменяются незначительно и сохраняется ближний порядок. Хотя время жизни такого локального состояния невелико вследствие большой подвижности молекул, однако молекула успевает совершить достаточно большое число колебаний вблизи этого положения равновесия [2—4, 8]. Амплитуды колебаний атомов и молекул в жидкости при их значительной кинетической энергии существенно возрастают и дальний порядок в жидкостях исчезает. Это ведет к заметному разупорядочению структуры воды уже для 2-го и 3-го соседа. Для 4-го и 5-го соседа рентгеноструктурные линии еще слабее, а при температурах 100 °C и выше эти линии еще значительно ослабляются [4].

Однако одновременно большие амплитуды колебаний, особенно для слабых или разорванных связей, при значительных силах притяжения, ведут к быстрому их восстановлению в жидкости и к сохранению ее сплошности — непрерывности структуры жидкости. Однако вследствие больших амплитуд колебаний атомов и молекул, регулярного разрыва связей между ними, преимущественного действия центральных сил, сдвиговые деформации в жидкостях не могут восстановиться и становятся необратимыми. Поэтому модуль сдвига в жидкостях обращается в нуль, и они полностью теряют свою форму, что и делает невозможным наличие дальнего порядка в них.

Термодинамические особенности свойств веществ являются следствием микроскопических особенностей движения молекул. Поэтому рассмотрим подробнее взаимодействие перекрывающихся электронных орбиталей двух соседних молекул — в димере воды [6] (рис. 2). Для них наблюдаются электростатическое и обменное (ковалентное) взаимодействия. Электростатическое взаимодействие орбиталей соседних молекул димера ведет к их взаимному отталкиванию, а обменное — к притяжению. Во льду вклад обменного взаимодействия вместе с электростатическим притяжением велик и связи линейные и сильные (рис. 2). В жидкостях вклад обменного взаимодействия обычно мал (менее 10...20 % от электростатического [10]) и потому можно рассматривать вклад электростатического взаимодействия в воде, как основной. В воде с ростом температуры обменное взаимодействие заметно ослабляется тепловым движением молекул. Поэтому значительное электростатическое отталкивание перекрывающихся орбиталей вместе с возросшим тепловым движением молекул стимулирует изгибы водородных связей в воде. В результате этого мы наблюдаем в воде аномалии теплового расширения и другие аномалии [3—5].

Поскольку электростатическое взаимодействие перекрывающихся орбиталей в димере носит «расталкивающий» характер, то оно, согласно теореме Яна — Теллера [7], может приводить к «неустойчивости линейной конфигурации» водородной связи в димере воды (рис. 2, 3). Поэтому анализ взаимодействий в воде и фазового перехода из твердого состояния в жидкое, как и для других структурных превращений, должен рассматриваться в рамках фундаментальной теории эффекта Яна — Теллера (ЭЯТ), рассматривающей такие системы: молекулы и кристал-

лы [7]. Современная теория ЭЯТ рассматривает особенности колебаний атомов и молекул в многоатомных системах (проводится теоретико-групповой анализ структуры и колебаний), их влияние на свойства систем и структурные фазовые превращения в них.

Согласно теории ЭЯТ изгибы связей могут быть статическими при низких температурах и динамическими колебательными или вращательными — при высоких. При низких температурах энергетические барьеры высоки и связи сильны. Конфигурация расположения атомов (как внутри молекулы, так и вне ее) определяется минимумами энергетических потенциалов (максимумами энергий связи). Она согласуется с реальными конфигурациями внешних электронных оболочек атомов и молекул в этой связи.

С ростом температуры возрастают кинетические энергии атомов и растут амплитуды их колебаний, причем в разных кристаллографических позициях будет свой спектр колебаний (мод). Эти моды будут устойчивыми, если упругие колебания атомов согласуются с колебаниями их электронных оболочек — в системе атомов могут возникнуть коллективные колебания. При этом наблюдается понижение энергетических барьеров, но особенно быстрое (экспоненциальное) при наличии в системе кооперативных синхронных колебаний атомов, молекул и их электронных оболочек [7]. Вследствие этого атомы перестают находиться в одном минимуме и могут быстро переходить из одного в другой либо попадают в новый минимум потенциала взаимодействия (рис. 6) [7, 18]. Этот более сложный потенциал учитывает также вклады от кинетической энергии движения атомов, от смешанных членов потенциала и кинетической энергии и называется адиабатическим потенциалом.

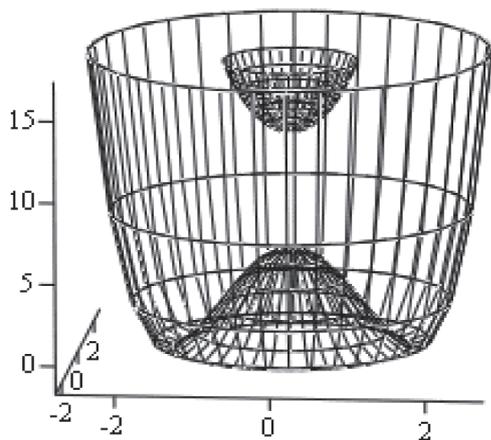


Рис. 6. Адиабатические потенциалы электронных термов в зависимости от деформаций в случае сильного псевдоэффекта Яна — Теллера [7]

В наибольшей степени в теории ЭЯТ изучены кристаллы, содержащие переходные ионы, имеющие большие спиновые и орбитальные моменты и могущие сильно изменять свое состояние и электронную конфигурацию в разных кристаллографических позициях и соединениях. В данной кристаллографической позиции реализуется то электронное состояние иона (орбиталь) или их комбинация, для которой его потенциальная энергия будет наименьшей, а сила связи наибольшей. В ряде низко-

симметричных кристаллов понижение энергетических барьеров с ростом температуры может приводить к возможности нескольких структурных фазовых переходов с последовательным повышением общей симметрии кристалла. При этом локальные колебания атомов становятся не только значительными по амплитуде, но и общими (кооперативными) для всей системы таких атомов и молекул.

Случай псевдо — ЭЯТ рассматривает атомы и молекулы с малыми или нулевыми спиновыми и орбитальными моментами, к которым относится и вода. Однако и для них общие энергетические соображения, адиабатические потенциалы (рис. 6) и выводы теории сохраняются [7].

Автор видит современную проблему воды и жидкостей в том, что нам необходимо пересмотреть свои взгляды на жидкость, как на что-то такое хаотическое, слабосвязанное. На самом деле все атомы и молекулы в жидкостях по-прежнему достаточно сильно связаны, хотя и двигаются со значительными амплитудами колебаний — до 10...30 % от межатомных расстояний. Легкие протоны при этом двигаются с большими скоростями, амплитудами и изгибами Н-связей, и не только хаотически. В их движениях есть определенный порядок, проявляемый не только как сохранение прежней направленности связей с ближайшими соседними молекулами, но и как определенные коллективные колебания групп молекул или атомов. Собственно на полное возбуждение этих новых коллективных колебаний и требуется дополнительная энергия, как теплота плавления. За счет коллективной поддержки соседей энергия молекулы может значительно возрастать и ей легче перемещаться, преодолевать энергетические препятствия при движении (диффузия при плавлении возрастает в миллионы раз). Это теоретически описывается как туннелирование молекул через энергетические барьеры, которые (при плавлении) заметно понижаются (рис. 4). Молекулы также вместе могут более активно взаимодействовать с молекулами соседних веществ приводя, на пример, к их большей растворимости.

Поэтому для понимания особенностей свойств воды нам надо определить, какие колебания молекул в воде становятся коллективными. В отличие от модели Поппа, вследствие коллективных колебаний молекул изгибы Н-связей в воде является не случайными и хаотическими (рис. 3), а динамическими связанными колебательно-вращательными (рис. 7). Поэтому в настоящее время изучение коллективных колебаний молекул и их вклада

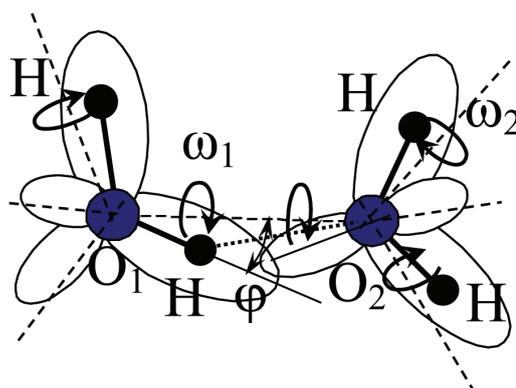


Рис. 7. Ориентации и вращения протонов и электронных орбиталей в димере воды с собственными частотами либраций молекул ω_1 — несинхронные вращения молекул с периодическим перекрытием их орбиталей

в движение молекул и свойства воды (либо другой данной жидкости) должно представлять наибольший научный и практический интерес.

Поскольку главной особенностью структуры воды является изогнутость водородных связей, то коллективизированные колебания молекул должны быть с нею связаны. Рассмотрим возможные типы колебаний молекул в жидкости: это трансляционные, либрационные и внутримолекулярные колебания. При трансляционных колебаниях молекула колеблется относительно центра ее тяжести как единое целое продольно вдоль осей связей, при либрационных — молекула совершает вращательные (крутильные) колебания как единое целое поперечно относительно собственных осей молекулы вокруг осей связей при неизменности положения ее центра тяжести и при внутримолекулярных — колеблются величины внутримолекулярных расстояний и углов. Трансляционные, либрационные и внутримолекулярные колебания молекул воды происходят в широком инфракрасном (ИК) диапазоне частот и находятся, соответственно, в диапазонах: 100...230, 400...750 (во льду — до 1000) и 1500...4000 см⁻¹ [3–5] (где 1 см⁻¹ соответствует частоте 30 ГГц).

В качестве главной особенности колебаний протонов в воде надо отметить, что протонам на линии Н-связи, находящимся под воздействием различных внешних сил, легче двигаться в направлениях перпендикулярным связи, поскольку здесь отсутствуют соседние молекулы, а как мера инертности присутствует только их собственная малая масса либо их малый момент инерции. В продольном же направлении к линии Н-связи — присутствует масса всей молекулы, а также отталкивание соседних молекул, что как бы увеличивает эффективную массу молекулы и понижает трансляционные частоты ее колебаний при наличии Н-связей [4]. Следовательно, в направлениях, перпендикулярных оси Н-связи, энергия и амплитуды колебаний протонов будут много большими, чем в продольных направлениях. Считая молекулы воды жесткими, аналогичные поперечные колебания будет совершать и второй протон молекулы. Нетрудно увидеть, что такие колебания протонов являются вращательными и относятся к либрационным [19]. Когда говорят о вращениях молекул в воде, то имеется в виду именно вращательные

либрационные колебания молекул, поскольку либрации совершаются постоянно, а реальные вращения молекул в воде с перемещениями ее протонов значительно реже. Это будет возможно, если у молекулы воды будет полностью разорвана половина (две) или большее число ее Н-связей.

В воде протоны молекул, вследствие получения значительных импульсов от соседних молекул и их зарядов, отклоняющих их от оси Н-связи, начинают колебаться в этих направлениях. Из-за своей большой кинетической энергии протоны не могут затормозить свои поперечные колебания и начинают вращаться вокруг осей связи и их колебания становятся двумерными. Это вращение протонов и сопровождается изгибом Н-связи. Устойчивости вращений протонов вокруг осей водородных связей (рис. 7 и 8) способствуют их большая удельная кинетическая энергия и действующая на них центробежная сила, электростатическое отталкивание электронных орбиталей соседних молекул в Н-связи. Все эти колебания также стимулируются значительными поперечными силами или их моментами от колеблющихся зарядов соседних молекул, также совершающих аналогичные либрации.

В воде, при плавлении льда, наблюдается значительное уменьшение межмолекулярных сил связи и скачкообразный рост углов изгиба Н-связей. Это происходит в первую очередь, из-за сильного уменьшения перекрытия электронных орбиталей (рис. 2 и 7) и вклада ковалентного взаимодействия в энергию этих связей, при практически том же электростатическом взаимодействии вследствие больших амплитуд тепловых колебаний протонов. Следовательно, при плавлении льда и при общем сохранении значительных сил притяжения между молекулами, плотность воды скачком возрастает сравнительно со льдом вследствие скачкообразного роста углов изгиба Н-связей (как и во льдах-II/III). Быстрый рост углов изгиба Н-связей вблизи точки плавления с нагревом, видимо, также приводит и к компенсации теплового расширения и максимуму плотности воды при 4 °С.

В силу закона сохранения момента импульса протона относительно оси Н-связи, он должен вращаться вокруг этой оси (рис. 8), и тем быстрее, чем сильнее силы связи и чем он ближе к оси. Вследствие жесткости молекулы аналогичные колебания и вращения будет совершать и второй протон молекулы. Амплитуды колебаний более

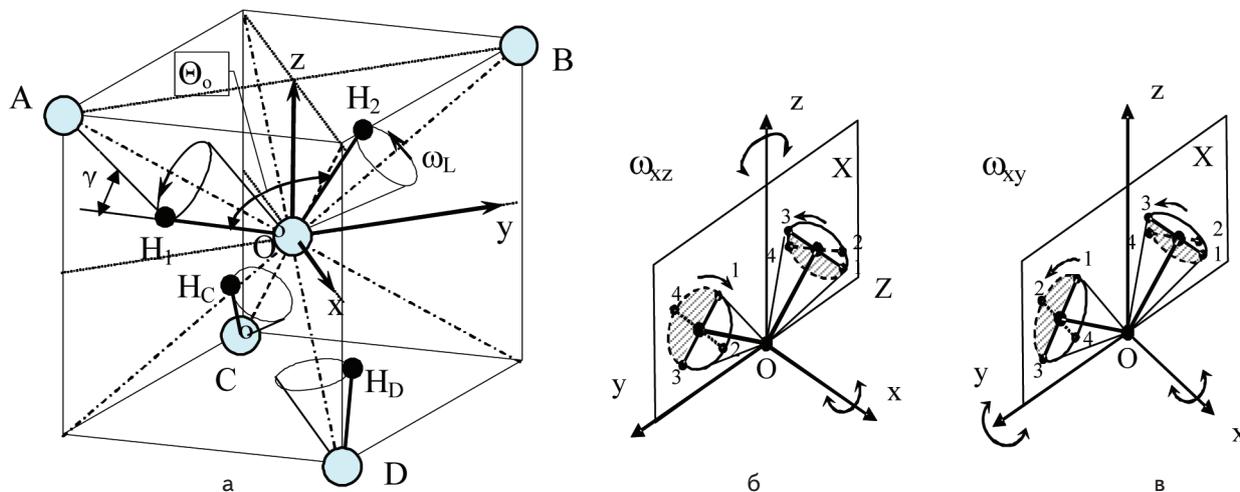


Рис. 8. Идеализированная картина либраций молекулы воды (в центре куба): а — при тетраэдрическом расположении атомов кислорода соседних молекул А, В, С и D. Собственные оси вращения молекул и траектории колебаний протонов для либрационных мод: б — ω_{xz} , в — ω_{xy} [19]

тяжелого атома кислорода будут малы, поскольку он близок к центру тяжести молекулы. Интересно отметить, что относительно центра тяжести молекулы угол между протонами в молекуле воды соответствует тетраэдрическому, что благоприятствует тетраэдрической симметрии для связей молекулы при либрациях.

Колебания молекулы воды при либрациях должны рассматриваться как ее вращения относительно собственных осей молекулы x, y, z (нормалей к плоскостям X, Y, Z) (рис. 8,а–в) [3, 4, 19]. Вследствие большой кинетической энергии протоны не могут затормозить свое вращение относительно только одной из собственных осей молекулы x, y или z . Поэтому их вращения, перпендикулярные к оси H -связи, будут являться двух- или даже трехмерными. Однако это не будут независимые колебания, описываемые фигурами Лиссажу и могущие периодически проходить через ось H -связи. В силу закона сохранения момента импульса протон будет продолжать вращаться вокруг оси H -связи, постепенно переходя при этом с одной оси вращения и частоты на другую. Такие двумерные колебания являются не независимыми, а связанными законом сохранения момента импульса. Подойти близко к оси H -связи протонам мешает не только данный закон сохранения, но и адиабатический потенциал системы, учитывающий их кинетическую энергию. И поэтому протоны будут совершать вращения внизу желоба адиабатического потенциала в виде «сомбреро» (рис. 6), где в горизонтальной плоскости — амплитуды колебаний по двум осям, перпендикулярным к оси связи [7, 18].

Однако надо отметить, что вращения протонов при этом будут не круговыми, а эллиптическими вследствие различия главных моментов инерции молекулы. На рис. 8 показаны 3 собственные оси молекулы воды y, z, x , для которых моменты инерции соотносятся приблизительно как 1:2:3 [3, 4]. В процессе вращения протона вокруг оси H -связи (по стрелке: 1-2-3-4-1... — рис. 8,б и 8,в) будет происходить постепенный переход с одной оси вращения и частоты на другую (для собственных осей вращения x и y молекулы обозначим общую моду вращения как ω_{xy}). Такие связанные колебания несимметричной молекулы могут быть рассчитаны по уравнениям Эйлера и характеризуются широким спектром в области ИК — частот [3–4, 7, 20].

Можно получить оценочные частоты для либрационных мод ω_{Li} [19] из равенства потенциальной энергии связи одной молекулы (E_{a1}) и кинетической энергий вращения молекулы $E_{кин} = E_{пот} = I_i \omega_{Li}^2 / 2 = \zeta^2 E_{a1}$:

$$\omega_{Li} = \zeta \sqrt{\frac{2 E_{a1}}{I_i}} = \zeta \sqrt{\frac{2 E_{a1}}{I_i N_a}}, \quad (4)$$

где N_a — число Авогадро, I_i — моменты инерции молекулы ($i = x, y, z$), $\zeta = 1,17$ — подгоночный параметр (под частоты $\omega_{Li} = 440, 540$ и 720 см^{-1} при 0°C [3, 4]). Понижение либрационных частот для тяжелой воды D_2O в 1,34 раза согласуется с данной формулой. Это также удовлетворительно согласуется и с понижением либрационных частот ω_{Li} в 1,4 раза с температурой от 2 до 92°C [4]: при расчете частоты (4) по E_a (3) — изменение составит 1,35 раз, а тогда как при расчете понижения частоты по теплоте парообразования τ , как полной энергии связи молекулы — всего в 1,05 раз.

Колебания (вращения) протонов, согласно теории ЭЯТ, сопровождаются одновременно и колебаниями электронных оболочек. Все это одновременно приводит

к электромагнитному излучению на этих же частотах. Фон электромагнитного излучения протонов в воде, где все связи изогнуты, может стать настолько значительным, что протоны будут получать назад часть потерянной энергии, что, видимо, и является одной из причин кооперативности колебаний всех молекул. Кроме того, все эти частоты в воде уже попадают в область спектра теплового излучения с частотами меньшими, чем в максимуме спектра, а тому легко возбуждаемыми. При коллективизированных колебаниях зарядов молекул это электромагнитное поле (ЭМП) быстро распространяется и может стимулировать синхронизацию движения зарядов соседних молекул. Строго говоря, это поле будет не бесконечной волной, а будет представлять пакет волн в диапазоне волн ω_{Li} (4). А потому область синфазности всех волн пакета и их влияния будет небольшой сравнительно с длиной волны.

Проблемой для синхронизации колебаний будут также повороты собственных осей на тетраэдрический угол для соседних молекул. Поэтому лучшая синхронизация по электрической составляющей ЭМП и дипольному моменту, видимо, может наблюдаться для соседей во 2-й и 3-й координациях, что может быть одной из причин стабильности 6-членных колец в воде.

Надо отметить, что даже при совпадении результирующих частот вращения молекул ($\omega_1 = \omega_2$ — рис. 7) полная синхронизация вращений соседних молекул невозможна как вследствие различия либрационных частот ω_{Li} (4) для разных локальных осей молекул, постоянного изменения момента импульса, сил связи молекулы (E_{a1}) при колебаниях соседних молекул, так и несовпадения направлений локальных осей соседних молекул. Вследствие этого обменное и другие взаимодействия будут модулироваться и ослабляться дополнительно к их общему ослаблению из-за изгибов H -связей.

Вращения локальных зарядов протонов и орбиталей будет приводить к появлению магнитных полей вдоль осей H -связей. Видим (рис. 8,в), что для двумерной моды ω_{xy} вращения обоих протонов происходят в одном направлении [19] и их магнитные поля будут складываться вдоль оси z , на которой находится атом кислорода, а для моды ω_{xz} (рис. 8,б) вращения протонов происходят в разных направлениях и их поле вдоль оси z равно нулю, но складывается вдоль оси y . Видим, что магнитные поля перпендикулярны к осям вращения этих мод. Данные поля могут быть зафиксированы методами ЭПР и ЯМР как химический сдвиг, хотя вследствие частой переориентации осей этого поля из-за диффузии, поворота осей молекулы x, y, z и направлений вращения его среднее значение может быть малым на более низких частотах.

Чаще всего значения вращательных либрационных частот ω_L находят из спектров комбинационного рассеяния (КР) света, поскольку эти методики широко распространены, а установки для прямого определения частот ω_L редки, а линии поглощения очень слабы из-за наложения на него спектра теплового излучения. Спектры КР рассматриваются с квантовой точки зрения и потому дают самую общую характеристику для вращательных частот и их энергий. Возможно, поэтому задача обычной классической динамики вращений протонов и либраций молекул в воде до сих пор еще слабо изучена.

Во льду, где силы связи между молекулами велики, а углы изгиба H -связи при возбуждениях малы, частоты колебаний и вращений протонов высоки.

Электромагнитное излучение этих протонов будет велико, поскольку велики как энергии их квантов, так и частота излучения, а потому эти вращения быстро затухают. При плавлении льда энергии связи ослабляются примерно вдвое, амплитуды колебаний значительно возрастают и появляются изгибы Н-связей. В результате ослабления связей либрационные частоты в воде понижаются приблизительно в 1,4 раза [3, 4]. Это ведет к уменьшению электромагнитных потерь, а при росте поперечных электрических сил и моментов, которые передаются к протонам от либраций соседних молекул через Н-связи и ЭМП, колебания протонов становятся незатухающими, устойчивыми и коллективизированными (кооперативными).

Важнейшим термодинамическим следствием наличия таких кооперативных колебаний (мод) является увеличение числа колебательных степеней свободы для молекул воды и самая большая удельная теплоемкость для нее сравнительно с другими жидкостями ($C_v \approx C_p \approx 9R$, где $R = 8314/18 = 462$ Дж/(кг · К) — удельная газовая постоянная воды, 9 — число колебательных степеней свободы (мод) молекулы). Это в 3 раза больше, чем по эмпирическому закону Дюлонга и Пти ($C_p \approx C_v \approx 3R$) для твердых тел. Отметим, что теплоемкость воды примерно вдвое больше чем у льда и пара, поскольку в этих фазах отсутствуют кооперативные либрационные колебания.

Такое большое число степеней свободы молекулы воды обычно объясняют как колебания каждого атома в молекуле вдоль 3 осей ($C_p \approx 3 \cdot 3R$) [4]. Однако такое объяснение неверно, поскольку молекула не разрывается на отдельные независимые атомы, что видно из сравнения со льдом и паром. Наиболее приемлемым можно считать разделение степеней свободы воды на 3 трансляционные (как и в твердых телах — по закону Дюлонга и Пти) и 6 либрационных степеней свободы, поскольку молекулы при либрациях совершает двумерные колебания вдоль 3 осей [17].

Значительная и быстро растущая теплоемкость льда при 0 °С ($C \approx 4,5R$) видимо свидетельствует о том, что отличие теплоемкости для него от закона Дюлонга и Пти на 1,5R связано с появлением либрационных колебаний во льду. И возрастание их вклада до 25 % от полного ($1,5R/6R$) возможно является критическим значением для возникновения кооперативных либрационных колебаний, сопровождающихся резким ослаблением Н-связей и плавлением льда. Причем это критическое значение, видимо, будет истинным, поскольку лед всегда плавится при 0 °С (при нормальном давлении), в отличие от воды, которая может значительно переохлаждаться (рис. 5) [15, 16].

В настоящее время много интересной информации о взаимодействиях в воде и ее растворах дают компьютерные модели, особенно метод молекулярной динамики (МД) [1, 2, 6]. В этом методе проводится дискретно расчет движения некоторой совокупности молекул внутри заданного параллелепипеда через очень малые промежутки времени (шаг), примерно через 10^{-16} с. Полученные в расчетах осредненные колебательные К- (или V-) структуры за значительное время ($10^3 \dots 10^4$ шагов) имеют термодинамические характеристики, которые достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Метод МД позволяет получать достаточно надежную информацию о реальных усредненных взаимодействиях в воде и ее растворах, об усредненной структуре связей вблизи других молекул или их фрагментов и об их характеристиках (средние энергии связей, среднее число ближайших

соседей, диффузия, вязкость, ядерная магнитная, диэлектрическая релаксация и др.). Возможности применения метода МД благоприятствует малая величина вклада ковалентности в энергии взаимодействия молекул в воде.

Однако пошаговые мгновенные М- (или I-) структуры [2] в методе МД достаточно хаотичные и не описывают реальных колебаний молекулы. Автор считает, что это связано с тем, что в стандартных программах методом МД в расчетах движения молекул учитывают только законы сохранения энергии и импульса, тогда как для получения М-структур необходимо учитывать и закон сохранения момента импульса, отвечающего за вращение протонов вокруг осей связей. Учет последнего закона приведет к значительному усложнению расчетов и увеличению времени расчета, поскольку для каждой молекулы необходимо находить не только положения атомов соседних молекул и ее зарядов. Необходимо также находить локальные оси молекул, реальные моменты импульсов протонов молекулы и моменты инерции молекулы в каждый заданный момент времени (шаг) для таких динамических систем, что особенно усложняется при наличии разрывов части Н-связей. Видимо также надо перейти от потенциала взаимодействия к адиабатическому потенциалу, зависящему от ориентации молекулы, колебаний и импульсов молекул [7].

В соответствии с данной классификацией структур [2] для молекул на рис. 8, при учете средних положений атомов кислорода их динамика соответствует К-структуре, а динамика протонов — М-структуре. Полный учет колебаний всех молекул может заметно скорректировать мгновенную картину их общей динамики, рассматриваемой усреднено на рис. 8.

Среднее число ближайших соседей в методе МД ($\approx 2,3$) получено в предположении разрыва связи, если она длиннее 0,33 мкм [2]. Учитывая большие амплитуды колебаний всех атомов и молекул в воде, возможно восстановление части длинных связей, что обычно не анализируется. Может быть, что это число соседей и занижено, но оно заметно меньше числа 4,4, определенного из функции распределения рентгеноструктурной плотности и объясняющего рост плотности воды сравнительно со льдом [3, 4]. Так, при большом числе разорванных Н-связей у молекулы, ее протоны станут совершать более значительные по амплитуде колебания и либрации, и могут при этом смещаться на некоторое время во внутренние пустоты структуры. Поэтому вследствие больших сил притяжения между зарядами молекул и при значительных изгибах Н-связей, плотность воды будет больше, чем во льду. Такие молекулы, будут видны при рентгеноструктурных измерениях, но не будут учтены в методе МД вследствие разрывов, больших изгибов Н-связей.

Надо отметить, что в расчетах межатомных расстояний часто не учитывается то, что они обычно определяются по средним во времени расстояниям без учета ангармоничности колебаний. Ведь при движениях по эллипсам на малых расстояниях атомы пребывают малое время, а на больших расстояниях — заметно большее время и, следовательно, рентгеноспектральные линии действительно должны быть асимметричными, а измеренные по ним средние межатомные расстояния в воде получаются завышенными.

Отметим также, что наличие экспоненциального вклада в энергию активации E_a выше точки плавления наблюдается и для других жидкостей [21]. В ссылках

к этой работе указывается на наблюдения заметного возрастания энергии активации в жидкостях и жидких металлах (на 10...30 %) в области 0...60 °С выше точки плавления. Можно предположить, что этот вклад, в соответствии с теорией ЭЯТ, является следствием окончательного разрушения самых сильных связей и остатков дальнего порядка в структуре и характерен для многих жидкостей, особенно ассоциированных [8].

Необходимо отметить значительное влияние давления и температуры на вязкость и плотность, и соответственно, на величину энергии активации, особенно при приближении к критической температуре (кривая 1 на рис. 4). На кривой 3 рис. 4 показана энергия с учетом поправки влияния давления и температуры на вязкость ν и плотность. Видим, что для воды учет давления насыщения уменьшает величину энергии активации $E_a(\nu_0)$. В других жидкостях вязкость и плотность значительно сильнее зависят от давления. Потому с ростом температуры и соответствующего давления насыщения в них значительно сильнее растет рассчитанная кажущаяся величина энергии активации. Поэтому после экспоненциального уменьшения с нагревом энергии активации в ряде жидкостей может наблюдаться даже рост энергии E_a из-за влияния на все их свойства быстро возрастающего давления насыщения [21].

Из температурной зависимости энергии активации E_a воды (рис. 4), мы можем сделать вывод о том, что вода здесь выступает как почти «идеальная» жидкость — она практически несжимаемая (этот параметр у воды намного меньший среди всех жидкостей) и свойства ее слабо зависят от давления. Поэтому и кривая для энергии активации ведет себя почти как идеальная кривая и описывается достаточно простым соотношением (4). Лишь вблизи критической температуры, где из-за быстрого роста давления насыщения и быстрого роста ошибок формулы (2), ошибок измерений всех параметров воды, мы и не можем точно рассчитать величину энергии активации.

Появилось сообщение [22], что проведены исследования структуры воды в рентгеновском диапазоне сверхмощного синхротронного излучения. В результате обнаружено 2 типа молекул воды с разными средними энергиями: группы упорядоченных молекул (до 10...100) и между ними, в границах групп, менее упорядоченные молекулы воды при общем тетраэдрическом упорядочении для всех молекул. Однако это группы не льдоподобных кластеров, а молекул воды с более и менее сильными водородными связями. Этот результат, видимо, близок к двухструктурной модели воды «мерцающих кластеров», в которой молекулы все время мигрируют между группами.

Теперь необходимо установить природу этих связей и их упорядочения в первой группе, что может помочь лучше понять природу микроструктуры воды. Автор предполагает, что в упорядоченную группу могут входить молекулы с упорядоченными и синхронизированными по частотам ($\omega_1 = \omega_2$) и по направлениям вращения либрациями внутри группы — «кластера» (рис. 7), что ведет

к усилению всех связей внутри группы. В другую группу могут входить молекулы в границах, для которых велики их внутренние энергии, а колебания не синхронизированы по направлениям вращения, частотам и осям, что и ведет к ослаблению и даже разрыву связей между этими молекулами. Эти молекулы более свободны, чем в первой группе, но не полностью свободны.

Следовательно, у этих двух групп будут разные энергии связи и их структурные параметры — межмолекулярные расстояния, изгибы Н-связей. Соответственно, при течении воды движение ее слоев будет идти по самым слабым связям — в основном по границам с неупорядоченными молекулам второй группы. Поэтому можно предположить, что линейный вклад в энергию активации (3) обусловлен взаимодействиями неупорядоченных молекул, а экспоненциальный вклад — взаимодействиями в кластерах. Возможно, что внутри кластеров силы взаимодействий и энергии активации будут еще большими. А это значит, что при рассмотрении свойств воды надо всегда помнить о наличии для нее двух разных групп молекул в ее структуре с разными энергиями и свойствами.

Выводы

1. Рассматривать фазовый переход из твердого состояния в жидкое необходимо в рамках фундаментальной теории эффекта Яна — Теллера и определить какие колебательные моды характерны для данной жидкости. Необходимо привлечение теоретико-группового анализа для описания и анализа симметрии позиций молекул воды и их колебаний во льду и в воде.

2. Основным отличием воды ото льда является появление в ней коллективизированных либрационных колебаний, приводящих к вращению протонов вокруг осей межмолекулярных связей и сопровождающихся при этом динамическими изгибами водородных связей. Либрационные колебания молекул воды велики по амплитуде, являются двумерными, связанными и упорядоченными. Наличие этих колебаний в воде ведет к высоким значениям теплоемкости, теплопроводности, аномалиям теплового расширения.

3. Для энергии связи (активации) в воде наблюдается 2 вклада: линейное уменьшение к критической точке и экспоненциальный вклад вблизи точки плавления. Экспоненциальный вклад в энергию активации является следствием разрушения остатков кристаллической структуры с более сильными связями (ассоциатов, кластеров) вследствие эффекта Яна — Теллера и, по-видимому, характерен для многих жидкостей.

4. Предложенная модель динамики молекул в воде позволяет по-новому проанализировать имеющиеся результаты спектроскопических и структурных исследований в воде. Также при анализе результатов измерений свойств воды надо помнить о наличии у нее двух разных структур и состояний для ее молекул.

Литература

1. Маленков Г. Г. Структура воды [Текст] / Г. Г. Маленков // Физическая химия. Современные проблемы / под ред. Я. М. Колотыркина. — М.: Химия, 1984. — С. 41—76.
2. Маленков Г. Г. Структура и динамика жидкой воды [Текст] / Г. Г. Маленков // Журнал структурной химии. — 2006. — Т. 47. — С. 5—35.

3. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды [Текст] / Г. Н. Зацепина. — 2-е изд. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 171 с.
4. Эйзенберг Д. Структура и свойства воды [Текст] / Д. Эйзенберг, В. Кауцман; пер. с англ. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 280 с.
5. Маэно Н. Наука о льде [Текст] / Н. Маэно. — М.: Мир, 1988. — 231 с.
6. Основы физики воды / В. Я. Антонченко, А. С. Давыдов, В. В. Ильин. — Киев: Наук. думка, 1991. — 672 с.
7. Берсукер И. Б. Эффект Яна — Теллера и вибронные взаимодействия в современной химии. [Текст] / И. Б. Берсукер. — М.: Наука, 1987. — 344 с.
8. Глестон С. Теория абсолютных скоростей реакций [Текст] / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1948. — 584 с.
9. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я. И. Френкель. — М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1959. — 253 с.
10. Межмолекулярные взаимодействия: от двухатомных молекул до биополимеров [Текст] / под ред. Б. Пюльмана (с англ.). — М.: Мир, 1981. — 592 с.
11. Малафаев Н. Т. Связь между кинетическими и энергетическими параметрами воды [Текст] / Н. Т. Малафаев // «Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічна ...»: зб. наук. праць. — Ч. 2. — Харків, ХДАТОХ, 1998. — С. 81—84.
12. Ривкин С. А. Теплофизические свойства воды и водяного пара [Текст] / С. А. Ривкин, А. А. Александров. — 2-е изд., М.: Энергия, 1980. — 422 с.
13. Желиговская Е. А. Кристаллические водные льды [Текст] / Е. А. Желиговская, Г. Г. Маленков // Успехи химии. — 2006. — Т. 75(1) — С. 64—85.
14. Pople J. A. Proc. Roy. Soc. — London, 1951. — V. A 205. — P. 163—178.
15. Вода и водные растворы при температурах ниже 0 °С [Текст] / К. А. Анджел и др. — пер. с англ. — Киев: Наук. думка, 1985. — 388 с.
16. Малафаев Н. Т. Аппроксимация динамических свойств воды и эффект Яна — Теллера [Текст] / Н. Т. Малафаев // Весник НТУ ХПИ, вып. «Химия, химич. технологія і екологія» / — 3. — 2003. — С. 58—63.
17. Малафаев Н. Т. Температурна залежність теплоємності води [Текст] / М. Т. Малафаєв // «Прогресивні техніка та технології харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі»: зб. наук. праць. — Харків, ХДУХТ. — 2010. — Ч. 2. — С. 459—463.
18. Малафаев Н. Т. О природе возникновения изогнутых связей в воде [Текст] / Н. Т. Малафаев // Письма в ЖТФ. — 2003. — Т. 29. — В. 1. — С. 42—46.
19. Малафаев Н. Т. Лібраційні моди коливань молекул води [Текст] / М. Т. Малафаєв // «Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне ...»: зб. наук. праць. — Харків, ХДУХТ. — 2003. — Ч. 1. — С. 471—478.
20. Малафаев Н. Т. Коливальні спектри лібраційних мод у воді [Текст] / М. Т. Малафаєв // «Прогресивні ресурсозберігаючі технології та їх економічне ...»: зб. наук. праць. — Харків, ХДУХТ. — 2004. — Ч. 1. — С. 545—550.
21. Малафаев Н. Т. Аномалії в'язкості рідин біля точки плавлення [Текст] / М. Т. Малафаєв // «Прогресивні техніка та технології харчових виробництв...»: зб. наук. праць. — Харків, ХДУХТ. — 2005. — Вип. 1. — С. 348—354.
22. Tokushima T. High resolution X-ray emission spectroscopy of liquid water: The observation of two structural motifs [Текст] / T. Tokushima et al. // Chem. Phys. Lett., 460, 387—400 (2008).

У статті наведені результати порівняння двох математичних моделей інформаційної технології обробки результатів багатомірних багаторазових вимірювань фізичних величин, що характеризують параметричні зміни ізоляційних матеріалів, які обумовлені процесами старіння.

Ключові слова: параметричне старіння, інформаційна технологія контролю.

В статті представлені результати порівняння двох математических моделей інформаційної технології обробки результатів багатомірних багаторазових вимірювань фізичних величин, що характеризують параметричні зміни ізоляційних матеріалів, обумовлені процесами старіння.

Ключевые слова: параметрическое старение, информационная технология контроля.

The results of the comparison of the two mathematical models of the information technology of the processing of the results of the many-dimensional repeated measurements, which characterize the parametrical changings of the insulation materials, aced by the processes of the deterioration, are given.

Keywords: parametrical deterioration, information technology of the test.

УДК 620.179

МИНИМИЗАЦИЯ ВРЕМЕНИ ПРОФИЛАКТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПАРАМЕТРОВ ЖИДКОЙ ИЗОЛЯЦИИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

П. Ф. Шапов

Доктор технических наук, доцент, профессор*

Контактный тел.: (057) 707-60-15

Т. В. Чунихина

Кандидат технических наук, доцент*

Контактный тел.: (057) 737-68-83, 099-382-33-99

E-mail: ctv@kpi.kharkov.ua

*Кафедра информационно-измерительных технологий и систем, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002