

УДК 532

**КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ В СООТВЕТСТВИИ С ДАННЫМИ
ПО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ****Н.П. Маломуж¹, В.Н. Махлайчук¹, П.В. Махлайчук¹, К.Н. Панкратов²**¹Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова, Украина

E-mail: mnp@normaplus.com

²Одесский национальный политехнический университет, Институт подготовки иностранных граждан, Украина*Статья поступила 25 марта 2013 г.*

В работе обсуждается характер кластеризации воды во всей области существования ее жидкого состояния: от переохлажденных состояний до критической точки. Выводы о кластерном составе жидкой воды делаются на основе анализа: 1) особенностей диэлектрической релаксации; 2) характера температурной зависимости ее статической диэлектрической проницаемости и 3) величины и температурной зависимости различных вкладов в теплоемкость системы. Показано, что вблизи точки кристаллизации воды в ее структуре доминируют тетрамеры, при повышении температуры основная роль переходит к тримерам, а при приближении к критической точке — к димерам воды. При температурах, примыкающих к точке кристаллизации воды, полученные результаты хорошо согласуются с данными эмиссионной и абсорбционной рентгеновской спектроскопии.

Ключевые слова: структура воды, кластеры, диэлектрическая проницаемость, теплоемкость.

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью воды по сравнению с другими жидкостями является достаточно сильное и существенно анизотропное межмолекулярное взаимодействие [1, 2]. Энергия взаимодействия ε_d молекул воды, образующих димер, превышает энергию теплового движения $k_B T_m$ вблизи температуры T_m плавления льда примерно в 10 раз ($|\varepsilon_d|/k_B T_m \approx 10$). Поэтому паровая фаза воды оказывается существенно кластеризованной [2]. При увеличении плотности водяного пара сразу образуются димеры, потом тримеры, тетрамеры и мультимеры более высокого порядка [2].

Эти же факторы определяют специфику кластеризации и в жидкой фазе. Достаточно сильное межмолекулярное взаимодействие стимулирует образование мультимеров высокого порядка и, как предельный случай, сетки водородных связей [3]. Вместе с тем эффекты экранировки приводят к неустойчивости возникающих мультимеров, а в пределе и сетки водородных связей. Как результат в жидкой воде ожидается установление определенного распределения по мультимерам сравнительно невысокого порядка. Для сравнения отметим, что в атомарных жидкостях типа аргона димеризация наблюдается только в узкой окрестности критической точки [4].

Этот вывод подтверждается результатами работ, в которых структура воды исследуется с помощью абсорбции и эмиссии рентгеновского излучения [5—7]. Авторы полагают, что при комнатных температурах структура воды определяется главным образом тетрамерами. Подобные результаты были получены ранее в работе [8], в которой исследовалась природа теплоемкости воды. В [8] показано, что колебательный вклад водородных связей в теплоемкость воды

существенно зависит от типов мультимеров, определяющих структуру воды; делается вывод, что при $t = 0,9$ структура воды определяется в основном димерами, а при $t = 0,5$ — тетрамерами.

В настоящей работе характер кластеризации в жидкой воде исследуется на основе: 1) анализа температурной зависимости времени диэлектрической релаксации и 2) совместного анализа температурной зависимости статической диэлектрической проницаемости и теплоемкости системы. В Дополнениях I и II обсуждаются также значения энергии связи мультимеров различного порядка и степень кластеризации водяного пара.

Отметим, что в теории диэлектрическая проницаемость воды связывается с вкладами мультимеров различного порядка, которые рассматриваются как независимые друг от друга. Другими словами, предполагается, что сильные ориентационные корреляции проявляются только в формировании структуры мультимеров, в то время как их влияние на взаимные ориентации мультимеров являются пренебрежимо малыми.

СТРУКТУРА ВОДЫ СОГЛАСНО ДАННЫМ ДИПОЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ И НЕКОГЕРЕНТНОГО РАССЕЙЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

В этом разделе основное внимание фокусируется на взаимосвязи и температурных зависимостях времен оседлой жизни молекул воды и дипольной релаксации. Для определения первого из них используется представление о кристаллоподобном характере теплового движения молекул воды вблизи точки кристаллизации и в переохлажденной области, а также экспериментальные данные, полученные методами некогерентной нейтронной спектроскопии.

Время оседлой жизни молекул воды. Время оседлой жизни характеризует трансляционное движение молекул воды. В соответствии с [9] время оседлой жизни τ_0 есть среднее время, в течение которого молекула осциллирует возле временного положения равновесия. Тепловое движение в воде может рассматриваться как последовательность осцилляций и смещений в течение короткого промежутка времени τ_1 . Такой характер теплового движения в воде тесно связан с существованием в ней сетки водородных связей. Водородные связи препятствуют тепловому дрейфу молекул, характерному для теплового движения в жидком аргоне [10, 11]. Если $\tau_0 \gg \tau_1$, имеются все основания утверждать, что тепловое движение в воде носит кристаллоподобный характер. Если $\tau_0 \rightarrow \tau_1$, тепловое движение в воде близко к аргоноподобному.

Величины времени оседлой жизни молекул воды могут быть определены из анализа полуширины диффузионного пика некогерентного рассеяния нейтронов. Время перехода τ_t с хорошей точностью может быть аппроксимировано выражением $\tau_t \sim a/v_T$, в течение которого молекула смещается на межчастичное расстояние a со средней скоростью v_T ее теплового движения. Температурная зависимость отношения τ_0/τ_t подробно исследована в [12, 13] и представлена на рис. 1.

Из рис. 1 следует, что представления о кристаллоподобном характере теплового движения в воде применимы для переохлажденных состояний воды и ее нормальных состояний в температурном интервале

$$T_m < T < T_H, \quad T_m = 273 \text{ К}, \quad T_H \approx 315 \text{ К},$$

где T_H обозначает верхнюю границу температур, ограничивающую область применимости квазикристаллических представлений о характере теплового движения молекул в жидкостях. Для $T > T_H$ тепловое движение в воде стремится к аргоноподобному. Дополнительные аргументы, говорящие в пользу данного утверждения, представлены в [14, 15]. Они базируются на температурных зависимостях кинематической сдвиговой вязкости [14] и диаметра энтропии [15] (последний определен аналогично хорошо известному диаметру

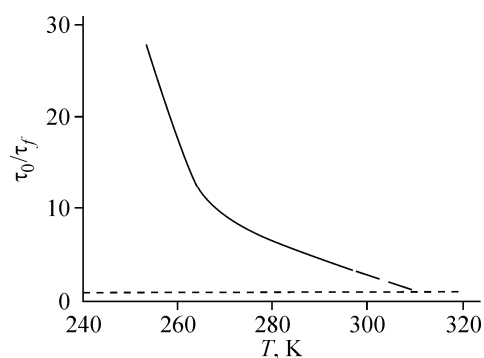


Рис. 1. Температурная зависимость отношения τ_0/τ_t , где $\tau_t \approx 5 \cdot 10^{-13}$ с, найденная в [9, 10]

кривой сосуществования: $S_d = \frac{1}{2}(S_v + S_l) - S_c$, где S_v и S_l — значения энтропии на газообразной и жидкой ветвях; S_c — значение энтропии в критической точке). Переход от кристаллоподобного к аргоноподобному тепловому движению может квалифицироваться как динамический фазовый переход в воде [16, 17]. Это заключение является очень важным в связи с проблемами денатурации белков во внутриклеточной воде [17]. Кроме того, оно существенно повышает требования к точности определения величины времени оседлой жизни τ_0 .

Анализ вращательного движения молекул в воде. Другой важной характеристикой теплового движения в воде является время дипольной релаксации τ_d . Оно характеризует вращательное движение молекул воды и экспериментально изучалось в [2, 18—20]. В соответствии со сказанным выше мы различаем две области: $T < T_H$, где локальная структура воды с понижением температуры становится все более похожей на структуру гексагонального льда, и $T > T_H$, где пространственно упорядоченная сетка водородных связей отсутствует и могут возникать лишь ассоциаты невысокого порядка.

Из этого следует, что при $T > T_H$ вращение молекул должно приближаться к квазисвободному. Последнее характеризуется временем поворота $\tau_r \sim 2\pi/\omega_T$, где $\omega_T \sim \sqrt{k_B T / I}$ — характерная величина угловой скорости; $I \sim m_H r_{OH}^2$ — момент инерции молекулы воды (m_H — масса атома водорода и r_{OH} — расстояние между атомами водорода и кислорода в молекуле воды). С достаточной точностью $\tau_r \sim 0,5 \cdot 10^{-12}$ с. Это заключение подтверждается результатами, приведенными на рис. 2.

Как видно, величина $\tilde{\tau}_d(t)$, где $t = T/T_c$, T_c — критическая температура, близка к единице для температур $0,6 < t < 1$. Поскольку температурная зависимость $\tilde{\tau}_d(t)$ в этом температурном интервале является очень слабой, ее с хорошей точностью можно аппроксимировать полиномом малого порядка.

Значительные отклонения $\tilde{\tau}_d(t)$ от единицы наблюдаются при $t < 0,5$ (рис. 3). В этой области температур поведение $\tilde{\tau}_d(t)$ удовлетворительно аппроксимируется экспоненциальной функцией (штриховая линия на рис. 3):

$$\tilde{\tau}_d = \tilde{\tau}_d^{(0)} \exp(\varepsilon_H / t), \quad \tau_d^{(0)} = 5,1 \cdot 10^{-4}, \quad \varepsilon_H = 4,71, \quad (1)$$

характерной для теории активации в кристаллоподобной области теплового движения молекул [9] (здесь $\varepsilon_H = E_H/k_B T_c$). Отклонение штриховой линии от экспериментальных значений становится заметным около $t_d \approx 0,48 \div 0,49$, что соответствует максимальной кривизне графика $\tilde{\tau}_d(t)$.

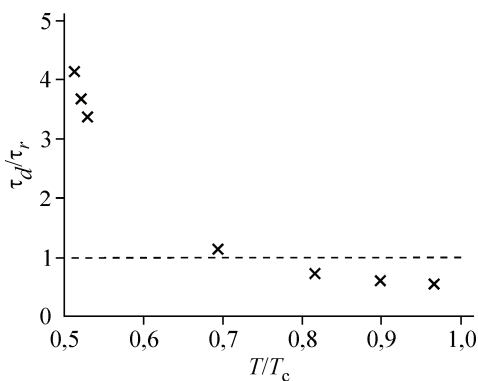


Рис. 2. Температурная зависимость отношения $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t) / \tau_r$: результатам работы [18] (x), штриховая горизонтальная линия — $\tilde{\tau}_d = 1$

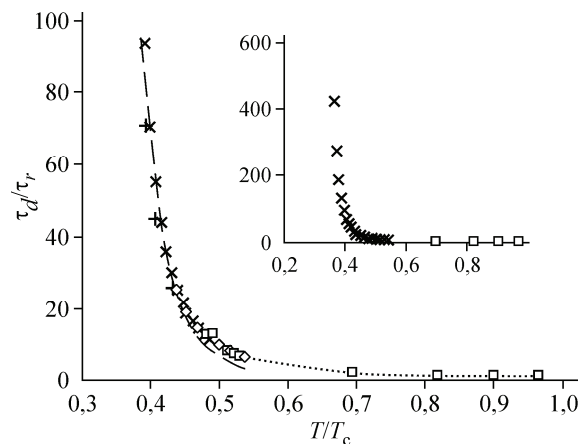


Рис. 3. Температурная зависимость отношения $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t) / \tau_r$, где τ_d взято из работ: [2] (+), [18] (o), [19] (x), [20] (o)

Точками представлены интерполяционные значения τ_d

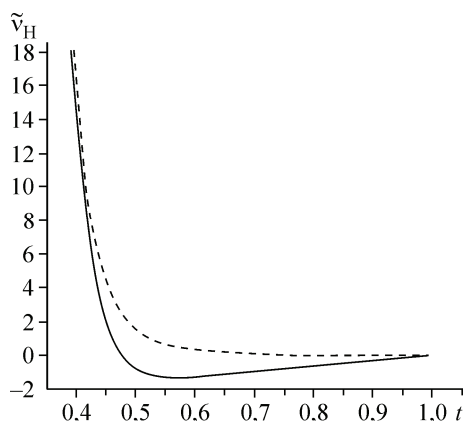


Рис. 4. Температурная зависимость $\tilde{\nu}_H(t)$ (сплошная линия); пунктирная линия описывает функцию $\tilde{\nu}_H(t) = \tilde{\nu}_0 \exp(\varepsilon_H / t)$

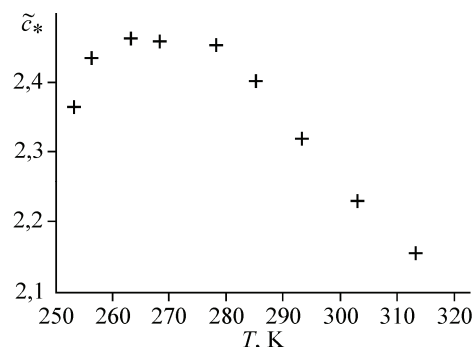


Рис. 5. Температурная зависимость вклада ориентационных мод в высокочастотную поперечную скорость звука

Для правильного понимания физического смысла параметров, входящих в (1), обсудим дополнительно температурную зависимость кинематической сдвиговой вязкости $\nu_w(t)$, которая подробно была изучена в [14]. Там было показано, что $\nu_w(t)$ есть функция температуры, которая может рассматриваться как сумма

$$\nu_w(t) = \tilde{\nu}_w^{\text{Ar}}(t) + \tilde{\nu}_H(t),$$

где $\tilde{\nu}_w^{\text{Ar}}(t)$ — аргоноподобный вклад; $\tilde{\nu}_H(t)$ — вклад, обусловленный наличием водородных связей. Температурная зависимость последнего представлена на рис. 4. Этот вклад также является суммой двух составляющих, имеющих различный характер температурной зависимости:

$$\tilde{\nu}_H(t) = \tilde{\nu}_H^{(e)}(t) + \tilde{\nu}_H^{(p)}(t).$$

Первая составляющая имеет экспоненциальное поведение ($\tilde{\nu}_H^{(e)}(t) = \nu_0^{(e)} \exp(\varepsilon_H / t)$), второй — полиномиальное. Энергия активации для кинематической сдвиговой вязкости принимает то же значение $\varepsilon_H = 4,71$, что и для соответствующего вклада во время дипольной релаксации. Как было отмечено в [14], численное значение энергии активации вязкости равно энергии разрыва водородной связи. Однотипное поведение $\tilde{\nu}_H^{(e)}(t)$ и $\tilde{\tau}_d(t)$ для температур $t < t_H$ подтверждает и рис. 5, в котором представлена величина $\tilde{c}_* = \sqrt{\nu_H^{(e)} / \tau_d} \cdot 10^{-4}$ с/см. Хотя $\tilde{\nu}_H^{(e)}(t)$ и $\tilde{\tau}_d(t)$ изменяются на несколько порядков, эта величина остается практически неизменной.

Время максвелловской релаксации τ_M может рассматриваться как время жизни кристаллоподобных структурных элементов в жидкости. Среди них наиболее подходящими являются гексагональные кольца, поскольку они формируют структуру гексагонального льда, сосуществующего с водой при атмосферном давлении, а также и некоторых других модификаций льда [2]. Таким образом, можно полагать, что время максвелловской релаксации может быть отождествлено с временем жизни гексагональных колец τ_h .

Для оценки τ_h используем уравнение диффузии, которое описывает ориентационную релаксацию в жидкостях. В согласии с [21] соответствующее уравнение для функции распределения $f(\vartheta, \varphi, t)$ имеет структуру [19]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D_r \Delta_{\vartheta, \varphi} f,$$

где $D_r = 1/\tau$ есть коэффициент вращательной диффузии и $\Delta_{\vartheta, \varphi}$ — угловая часть оператора Лапласа. Его решение определяется стандартной комбинацией сферических гармоник $Y_{nm}(\vartheta, \varphi)$:

$$f(\vartheta, \varphi, t) = \sum_{n,m} a_{nm} \exp(-n(n+1)D_r t) Y_{nm}(\vartheta, \varphi), \quad (2)$$

где a_{nm} — коэффициенты, определяемые начальными условиями. Отсюда следует, что время релаксации неприводимых тензорных величин n -го ранга совпадает с временной эволюцией вкладов, описываемых сферическими гармониками n -го порядка:

$$\tau_n = \frac{\tau_r}{n(n+1)}. \quad (3)$$

В частности, времени релаксации дипольного момента соответствует $n = 1$, так что

$$\tau_d = \tau_r / 2. \quad (4)$$

Характерное время эволюции гексагональных колец определяется τ_n с $n = 6$, поэтому следует положить $\tau_h = \tau_d/21$. Наконец, в соответствии с нашим основным предположением, что $\tau_M = \tau_h$, получаем оценку

$$\tau_M = \tau_d / 21.$$

Отношение $v_H(t)/\tau_M$ имеет смысл квадрата высокочастотной поперечной скорости звука $c_t^2 = v_H(t)/\tau_M = 21c_*^2$. Используя численные значения c_* , согласно рис. 5, получаем следующую оценку для скорости высокочастотного поперечного звука: $c_t \approx 1,01 \cdot 10^5$ см/с. Она находится в удовлетворительном согласии с величиной продольной скорости звука в жидкой воде $c_l \approx 1,497 \cdot 10^5$ см/с [22]. Обе эти величины меньше продольной и поперечной скоростей звука в гексагональном льду приблизительно в 2 раза: $c_l \approx 1,99 \cdot 10^5$ см/с и $c_t \approx 3,98 \cdot 10^5$ см/с.

Таким образом, величина $G_\infty = \rho c_t^2 \approx 1,01 \cdot 10^{10}$ г·см²/с² может рассматриваться как оценка для высокочастотного сдвигового модуля в жидкой воде.

Соотношение между τ_0 и τ_d . Понятие τ_0 не является столь общим как время дипольной релаксации. Время оседлой жизни τ_0 применимо только для температур $T < T_H \approx 315$ К. Численные значения τ_0 для воды представлены на рис. 6. Как мы видим, согласованность значений τ_0 , соответствующих различным экспериментальным данным, хуже, чем между значениями τ_d , полученными в разных работах. Более того, оценки τ_0 являются весьма немногочисленными. Так, имеется только одна работа [23], в которой исследовалось поведение некогерентного пика рассеяния нейтронов для переохлажденных состояний воды. При этом точность экспериментальных данных уменьшается с ростом степени переохлаждения. Следовательно, самые надежные значения времени оседлой жизни τ_0 ожидаются в температурном интервале $T \sim (270 \div 300)$ К. В этом случае

$$\tau_d / \tau_0 \sim 10.$$

Эта оценка может быть интерпретирована следующим образом. Обычно τ_0 связывают с временем жизни тех структурных элементов, которые превалируют в воде при данной температуре. Неравенство $\tau_0 \leq \tau_d$ по сути ограничивает возможные значения времени оседлой жизни. Отношение времени дипольной релаксации к времени релаксации вклада n -ой сферической гармоники равно

$$\frac{\tau_d}{\tau_n} = \frac{n(n+1)}{2} \quad \text{или} \quad n(n+1) = 2 \frac{\tau_d}{\tau_n}.$$

Полагая $\tau_n = \tau_0$, мы получаем уравнение

$$n_0(n_0 + 1) = 2 \frac{\tau_d}{\tau_0} \quad (5)$$

для определения ранга n_0 неприводимого тензора, соответствующего типичной структуре кластеров в воде. В частности, если $\tau_d/\tau_0 \approx 10$, то мы заключаем, что $n_0 \approx 4$, т.е. особенности структуры воды при $T \sim (270 \div$

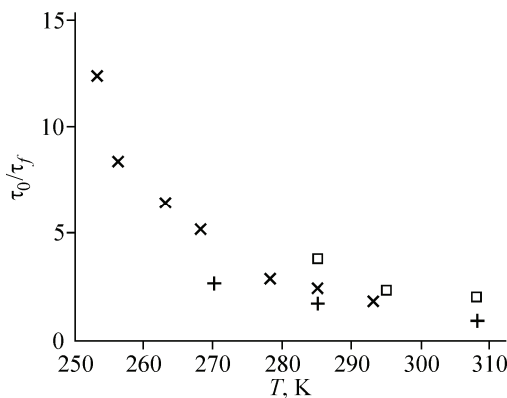


Рис. 6. Температурная зависимость отношения τ_0/τ_f . Величина τ_0 соответствует экспериментальным данным: [23] (x), [24] (+), [25] (o)

Т а б л и ц а 1

Значения $\tilde{\tau}_d = \tau_d \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ и $\tilde{\tau}_0 = \tau_0 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$, соответствующие различным источникам, а также величины n , определенные согласно (5)

T	$\tilde{\tau}_d$ [19]	$\tilde{\tau}_0$ [24]	$\tilde{\tau}_0$ [25]	$\tilde{\tau}_0$ [26]	n_0 [24]	n_0 [25]	n_0 [26]
273	17,85	2,2	1,15	2,9	3,56	5,09	3,04
283	12,6	1,3	0,85	1,9	3,93	4,97	3,18
293	9,33	0,9	0,7	1,3	4,08	4,69	3,32
303	7,2	0,65	0,5	1,1	4,24	4,89	3,15
313	5,7	0,45	0,4	0,9	4,56	4,86	3,09

÷300) К главным образом определяются тетрагональными кольцами.

Определенная таким образом температурная зависимость n_0 представлена в табл. 1. В ней мы ограничиваемся интервалом температур $270 \text{ K} < T < 315 \text{ K}$. При более низких температурах точность экспериментальных данных становится неудовлетворительной, а при более высоких температурах представление о времени оседлой жизни оказывается неприменимым. Как видим, в этом температурном интервале локальная структура воды определяется, главным образом, тетрагональными кольцами. Подобный вывод был также сделан в [26].

При более высоких температурах ($T > T_H$) мультимеры порядка $n_0 \geq 4$, отражающие существование развитой пространственной структуры сетки водородных связей, не формируются и понятие времени оседлой жизни молекул теряет смысл. Для этих температур трансляционное тепловое движение в воде характеризуется только параметром $\tau_f \sim a/v_T$.

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ЖИДКОЙ ВОДЫ СОГЛАСНО ДАННЫМ О ЕЕ СТАТИЧЕСКОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ НА ЛИНИИ СОСУЩЕСТВОВАНИЯ ПАР—ЖИДКОСТЬ

В этом разделе анализируются величина и температурная зависимость статической диэлектрической проницаемости жидкой воды. Предполагается, что величина эффективной поляризуемости молекул воды формируется совокупностями сильно скоррелированных групп молекул: димеров, тримеров, тетрамеров и т.п. Дополнительно постулируется, что дипольные моменты различных кластеров являются статистически независимыми. Распределение кластеров по их размерам определяется непосредственно из анализа температурной зависимости эффективной поляризуемости молекул в жидкой фазе.

Температурная зависимость эффективной поляризуемости. Эффективная поляризуемость молекул воды определяется соотношением:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} n \alpha_{\text{eff}},$$

где ε — статическая диэлектрическая проницаемость жидкой воды; n — плотность. Согласно [27], эффективная поляризуемость молекул воды имеет структуру:

$$\alpha_{\text{eff}}^{(L)}(t) = \tilde{\alpha}_e + \frac{1}{3} \frac{t_{\text{eff}}(t)}{t}, \quad (6)$$

где

$$t_{\text{eff}}(t) = \frac{d_{\text{eff}}^2(t)}{k_B T_c r_{\text{OO}}^3} \quad (7)$$

и имеет смысл эффективной температуры дипольного упорядочения в жидкой воде, $d_{\text{eff}}(t)$ — эффективный дипольный момент молекулы воды; r_{OO} — равновесное расстояние между атомами кислорода в димере воды; T_c — критическая температура. Первое слагаемое в (6) соответствует электронной поляризуемости молекулы воды и в соответствии с [2, 27] практически совпадает с безразмерной электронной поляризуемостью изолированной молекулы: $\tilde{\alpha}_e \approx 0,055$.

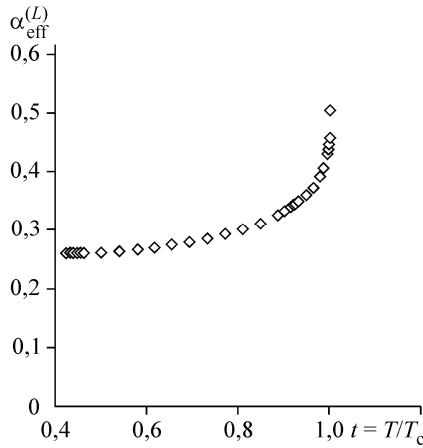


Рис. 7. Температурная зависимость $\alpha_{\text{eff}}^{(L)}(t)$ для молекулы воды на линии сосуществования жидкость—пар по [28]

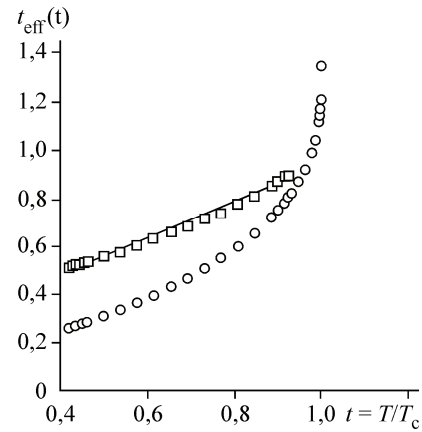


Рис. 8. Температурная зависимость эффективной температуры дипольного упорядочения (\circ) и эффективного дипольного момента $\tilde{d}_{\text{eff}}(t)$ (\square — прямая линия) в соответствии с (7) и (8)

Температурная зависимость эффективной поляризуемости молекулы воды на линии сосуществования жидкость—пар представлена на рис. 7. Ситуация радикально меняется, если мы перейдем от $\alpha_{\text{eff}}(t)$ к температурной зависимости эффективного дипольного момента молекул воды:

$$\tilde{d}_{\text{eff}}(t) = \sqrt{t_{\text{eff}}(t)/t_0} \approx 0,82\sqrt{t_{\text{eff}}(t)}, \quad (8)$$

где $\tilde{d}_{\text{eff}}(t) = d_{\text{eff}}(t)/d_0$, d_0 — дипольный момент изолированной молекулы и

$$t_0 = \frac{d_0^2}{k_B T_c T_{00}^3}.$$

В этом случае, как видно из рис. 8, температурная зависимость $\tilde{d}_{\text{eff}}(t)$ аппроксимируется линейной функцией от t :

$$\tilde{d}_{\text{eff}}(t) = a + bt$$

с $a = 0,15$ и $b = 0,61$.

Необходимо отметить, что численные значения коэффициентов a и b , соответствующие экспериментальным данным других авторов [29, 30] по диэлектрической проницаемости, остаются практически неизменными:

$$a = 0,15 \div 0,16 \text{ и } b = 0,61 \div 0,63.$$

При приближении к критической точке $0,93 < t < 1$ прямолинейная зависимость $\sqrt{t_{\text{eff}}(t)}$ нарушается.

Значения $t_{\text{eff}}(0,93) \approx 0,75$ и $d_{\text{eff}}(0,93) \approx 1,334 D$, вычисленные по (7) и (8), отличаются от соответствующих значений в паровой фазе [31]:

$$t_{\text{eff}}^{(V)}(0,93) \approx 1,48 \text{ и } d_{\text{eff}}^{(V)}(0,93) \approx \sqrt{2}d_0 \approx 2,63 D.$$

Теоретическая интерпретация эффективных значений температуры дипольного упорядочения и дипольного момента молекул. Главное отличие воды от других молекулярных жидкостей состоит в способности формирования Н-связей. В частности, благодаря этому диэлектрическая проницаемость жидкой воды существенно превышает соответствующие значения других полярных жидкостей. Одним из проявлений существования водородных связей является кластеризация воды, т.е. образование димеров, тримеров, тетрамеров и мультимеров более высокого порядка. В этой ситуации диэлектрическая проницаемость воды определяется формулой

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_{p \geq 1} \frac{n_p}{p} \left[\alpha_p + \frac{d_p^2}{3k_B T} \right],$$

в которой n_p обозначает плотность кластеров p -го порядка; d_p — их дипольный момент. Очень существенным предположением, использованным нами, является предположение о возможности пренебрежения взаимными ориентационными корреляциями для различных кластеров одного и того же и разных порядков.

Перепишем предложенную формулу для диэлектрической проницаемости воды в форме (6), вводя обозначение

$$t^{(p)} = \frac{(d_p / \sqrt{p})^2}{k_B T_c T_{OO}^3}$$

для эффективной температуры дипольного упорядочения в ансамбле частиц, имеющих дипольные моменты d_p , и принимая, что $\alpha_p/p \approx \alpha_e$ (см. [31]):

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(\alpha_e + \frac{\sum_{p \geq 1} c_p t_p}{3t} \right). \tag{9}$$

Здесь, по определению, $c_p = n_p/n_w$ имеет смысл концентрации кластеров p -го порядка. Так как $\sum_{p \geq 1} p n_p = n_w$, то парциальные концентрации удовлетворяют следующему условию нормировки:

$$\sum_{p \geq 1} p c_p = 1.$$

Для дальнейшего очень существенно, что среди мультимеров p -го порядка наиболее устойчивыми являются циклические (см. Дополнение I). При этом дипольные моменты всех циклических мультимеров, кроме циклического тримера, равны нулю. Кроме того, энергия связи тримера в расчете на одну молекулу заметно меньше той, которая соответствует тетрамеру, что делает образование тримера предпочтительным по сравнению с образованием тетрамера.

Следует отметить, что значения дипольного момента тримера воды составляют предмет дискуссий и изменяются в пределах от 0,8 до 1,3 D [33, 34]. В соответствии с [31, 32] (см. также Дополнение I), мы принимаем, что

$$d_2 \approx \sqrt{2}d_0 \approx 2,63 \text{ D}, \quad d_3 \approx 0,5d_0 \approx 0,9 \text{ D} \quad \text{и} \quad d_p = 0, \quad p \geq 4. \tag{10}$$

Исследуем диэлектрическую проницаемость воды на основе двух простейших предположений: 1) жидкая вода во всей области ее существования является смесью димеров и тримеров и 2) жидкая вода во всей области ее существования является смесью димеров и тетрамеров.

1. Приближение димеров и тримеров. Относительное положение эффективных температур $t^{(2)}$, $t^{(3)}$ и $t_{\text{eff}}(t)$ представлено на рис. 9. При $d_3 \approx 1,3 \text{ D}$ линия треугольников на рис. 9, соответствующая $t^{(3)}$, параллельно сдвигается к значению 0,24.

Рассматривая воду как ансамбль димеров и тримеров при $t > 0,5$, для эффективной поляризуемости молекулы воды находим:

$$\alpha_{\text{eff}}^{(L)}(t) = \tilde{\alpha}_e + \frac{1}{3} \frac{t^{(cl)}(t)}{t},$$

$$t_{\text{eff}}^{(cl)}(t) = c_2 \tilde{d}_2^2 + c_3 \tilde{d}_3^2, \quad \tilde{d}_p^2 = \frac{d_p^2}{k_B T_c T_{OO}^3},$$

где концентрации димеров и тримеров подчинены условию: $2c_2 + 3c_3 = 1$.

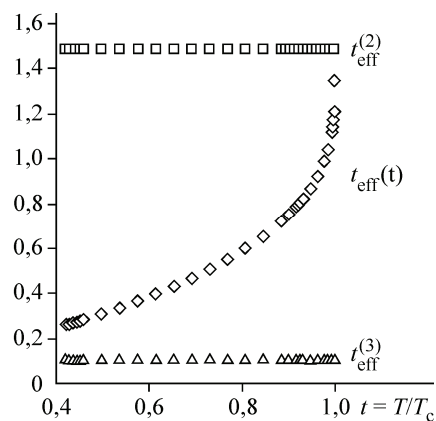


Рис. 9. Относительное положение $t_{\text{eff}}(t)$ и $t^{(2)}$, $t^{(3)}$

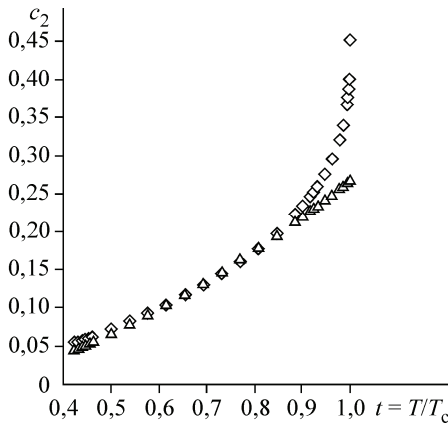


Рис. 10. Сравнение температурных зависимостей $c_2^{\text{exp}}(t)$ (\diamond) и $c_2^{\text{cal}}(t)$ (Δ)

С приемлемой степенью точности можно предположить, что концентрации c_2 и c_3 изменяются квадратично с температурой:

$$c_2 = \gamma + \lambda t + \kappa t^2 \quad \text{и} \quad c_3 = \frac{1}{3}(1 - 2c_2).$$

Коэффициенты γ , λ и κ определяются из соотношений

$$(\gamma + \lambda t + \kappa t^2) \left[\tilde{d}_2^2 - \frac{2}{3} \tilde{d}_3^2 \right] + \frac{1}{3} \tilde{d}_3^2 = (a + bt)^2$$

и равны

$$\kappa = \frac{b^2}{Z}, \quad \lambda = \frac{2ab}{Z}, \quad \gamma = \frac{a^2 - \frac{1}{3} \tilde{d}_3^2}{Z}, \quad Z = \tilde{d}_2^2 - \frac{2}{3} \tilde{d}_3^2.$$

Учитывая (10), находим: $\tilde{d}_2^2 = 2,97$, $\tilde{d}_3^2 = 0,37$ и $Z = \frac{11}{6} \tilde{d}_0^2 \approx 2,72$. Следовательно

$$c_2 = 0,2t^2 + 0,1t - 0,03. \quad (11)$$

В соответствии с этим

$$c_2(0,42) = 0,05, \quad c_2(0,9) = 0,22,$$

т.е. концентрация димеризованных молекул ($2c_2$) составляет примерно 10 % в окрестности точки плавления и около 44 % на подходе к флуктуационной области.

На рис. 10 представлено сравнение значений концентрации димеров $c_2^{\text{cal}}(t)$, рассчитанных согласно (12) в интервале температур $0,42 \leq t \leq 0,85$, и $c_2^{\text{exp}}(t)$, восстановленных по (11) во всем температурном интервале: $0,42 \leq t \leq 1$. Как видим, заметное различие между ними наблюдается только в непосредственной окрестности критической точки, т.е. во флуктуационной области. Степень димеризации воды в окрестности критической точки рассчитывали также с помощью метода химического равновесия в работе [35]. Было установлено, что $2c_2 \rightarrow 0,9$ при $t \rightarrow 1$, что вполне удовлетворительно согласуется с полученными нами результатами.

2. Приближение димеров и тетрамеров. В этом случае

$$\alpha_{\text{eff}}^{(L)}(t) = \tilde{\alpha}_e + \frac{1}{3} \frac{t_{\text{eff}}^{(cl)}(t)}{t}, \quad t_{\text{eff}}^{(cl)}(t) = c_2^{(2)} \tilde{d}_2^2,$$

т.е. величина и температурная зависимость эффективной поляризуемости молекул и диэлектрической проницаемости системы определяется только вкладами димеров. Нетрудно видеть, что концентрации $c_2^{(2)}$ и c_2 связаны между собой соотношением:

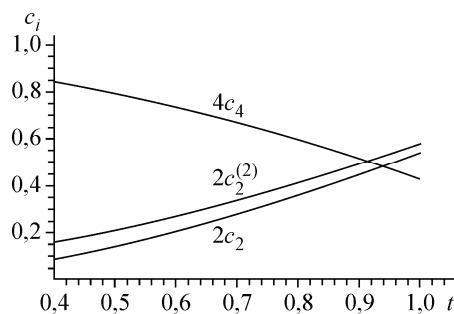
$$c_2^{(2)}(t) = c_2(t) + \frac{\tilde{d}_3^2}{3\tilde{d}_2^2} (1 - 2c_2(t)). \quad (12)$$

Доля молекул, образующих тетрамеры в модели 2, определяется из условия нормировки и равна:

$$4c_4 = 1 - 2c_2^{(2)}. \quad (13)$$

Температурные зависимости долей ($2c_2(t)$ и $2c_2^{(2)}(t)$) димеризованных молекул воды в моделях 1 и 2, а также доля молекул представлены на рис. 11. Отметим, что нормировочное условие во второй модели, $2c_2^{(2)} + 4c_4 = 1$, является слишком жестким, хотя и совершенно не влияющим на значения диэлектрической проницаемости. По своей сути, оно не является необходимым.

Рис. 11. Температурные зависимости $2c_2(t)$, $2c_2^{(2)}(t)$ и $4c_4$, рассчитанные по формулам (11), (12) и (13)



В следующем разделе мы увидим, что оно не согласуется и с поведением теплоемкости системы и будет отброшено.

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА ВОДЫ СОГЛАСНО ДАННЫМ О ЕЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ

В работе [8] показано, что теплоемкость воды определяется трансляционными и ориентационными степенями свободы, а также колебаниями водородных связей. Для описания относительной величины различных вкладов в теплоемкость целесообразно использовать безразмерную величину $i_Q = 2C_V/k_B N_A$ (C_V — теплоемкость грамма вещества при постоянном объеме; N_A — число Авогадро), которую естественно называть числом тепловых степеней свободы одной молекулы. Оно отличается от стандартного числа степеней свободы молекулы тем, что количество колебательных степеней свободы в нем удваивается. Наиболее наглядно это обстоятельство проявляется при описании аргона в его состояниях разреженного насыщенного пара и кристаллическом. В первом случае атом аргона описывается только тремя независимыми координатами, задающими его пространственное положение. Соответствующее значение i_Q также равно трем. В кристаллическом состоянии положение некоторого атома аргона в окрестности его равновесного положения также описывается тремя координатами. Однако $i_Q = 6$, так как каждая координата соответствует колебательному движению.

Число i_Q тепловых степеней свободы молекулы жидкой воды, являющихся эквивалентом ее теплоемкости, определяется суммой:

$$i_Q = i_Q^{(tr)} + i_Q^{(or)} + i_Q^{(v)}. \tag{14}$$

Первое и второе слагаемые в (14) описывают вклады трансляционных и ориентационных степеней свободы, при этом их суммарный вклад не превышает 12 (см. [8]). Температурная зависимость вклада $i_Q^{(v)}$, представляющего колебания водородных связей, указана на рис. 12, а.

Как видим,

$$i_Q^{(v)}(t) \approx \begin{cases} 6,5, & t \approx t_m, \\ 3, & t \approx 0,9. \end{cases} \tag{15}$$

Для объяснения температурной зависимости вклада водородных связей в теплоемкость воды будем рассматривать воду как ансамбль, состоящий из смеси димеров и циклических мульти-

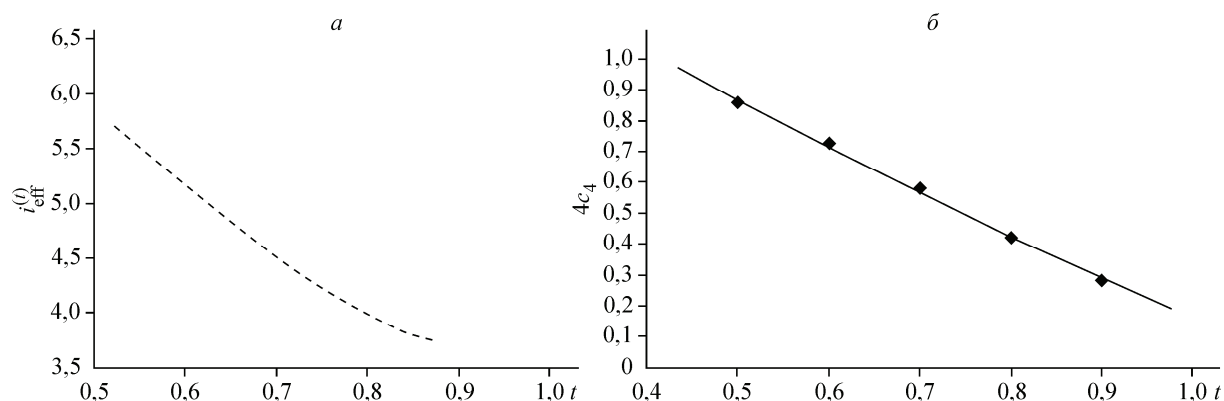


Рис. 12. Температурная зависимость вклада колебательных степеней свободы в теплоемкость (а) и концентрации молекул воды, образующих тетрамеры, согласно (17) (б)

меров (тримеров, тетрамеров и т.д.). Учтем, что в случае димера его возбужденные состояния представлены тремя типами колебаний: одним чисто поперечным колебанием и двумя гибридными продольно-поперечными колебаниями, которые затрагивают изменение расстояния между атомами кислорода и угла θ между дипольными моментами отдельных молекул воды. Каждой колебательной степени свободы соответствует $i^{(v)} = 2$, так что на каждую из молекул воды в димере приходится

$$i_Q^{(v)} = 3.$$

Сравнение этого результата с (15) показывает, что в окрестности критической точки избыточные вклады в теплоемкость воды практически полностью определяются димерами. Этот результат полностью согласуется с выводом, сделанным в [35] относительно степени димеризации воды.

Колебания водородных связей во всех других циклических мультимерах, которые определяют структуру воды, приводят к оценке $i_Q^{(v)} = 6$ для максимального вклада колебаний водородных связей в эффективное число степеней свободы молекулы. При произвольной температуре циклические мультимеры, определяющие структуру воды, приводят к следующему выражению для $i_Q^{(v)}$:

$$i_Q^{(v)} = 6 \cdot c_2 + 6 \cdot \sum_{p \geq 3} p c_p. \quad (16)$$

Для согласованного описания теплоемкости и диэлектрической проницаемости мы должны предположить, что концентрация тримеров в жидкой воде близка к нулю. В этом случае формула (16) переходит в

$$i_Q^{(v)} = 6 \cdot c_2^{(2)} + 6 \cdot \sum_{p \geq 4} p c_p$$

и позволяет нам путем сравнения $i_Q^{(v)}$ с оценкой на рис. 12, а и использованием (11) и (12) определить температурную зависимость $\sum_{p \geq 4} p c_p$. Если дополнительно предположить, что основ-

ной вклад в этой сумме вносится тетрамерами, то для $4c_2$ находим:

$$4c_4 \approx \frac{1}{6} (i_Q^{(v)}(t) - 6c_2^{(2)}) \Rightarrow 0,117t^2 - 1,68t + 1,697. \quad (17)$$

График температурной зависимости $4c_4$ представлен на рис. 12, б.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ характера температурных зависимостей диэлектрической релаксации и согласованное рассмотрение диэлектрической проницаемости и теплоемкости воды позволяют сделать следующие выводы: 1) вблизи температуры кристаллизации воды в ее структуре доминируют тетрамеры и мультимеры более высокого порядка. Их суммарный вес достигает 90 %; 2) при подходе к границе флуктуационной области, т.е. к $t \approx 0,9$, основным элементом структуры воды становятся димеры и циклические мультимеры более высокого порядка. Доля димеризованных молекул воды возрастает до 60 %. К сожалению, анализ диэлектрической проницаемости и теплоемкости системы не позволяет сделать более определенные заключения об относительном содержании тетрамеров, пентамеров и гексамеров. С такой же ситуацией мы сталкиваемся при анализе кластерного состава насыщенного водного пара (см. Дополнение II). Для этого необходимо обращаться к анализу поведения других, более тонких, термодинамических характеристик воды. По-видимому, к числу таковых относятся температурные зависимости: термодинамических производных и производных диэлектрической проницаемости по давлению.

В предельных случаях, когда температура воды приближается к точкам кристаллизации или критической, полученные нами результаты весьма удовлетворительно согласуются с результатами работ, основанных на данных рентгеновской спектроскопии [5, 7] и теоретических расчетах на основе методов химического равновесия в системе [35].

Отметим также, что кластерный подход позволяет совершенно естественно объяснить аномально большое значение статической диэлектрической проницаемости системы и вместе с тем приводит к постановке новой задачи о построении кластерной теории диэлектрической релаксации в воде. Детальному исследованию этого вопроса будут посвящены последующие работы.

Полученные нами результаты дополняют сложившиеся представления о существовании сетки водородных связей в воде. Это понятие обычно предполагает существование глобальной сетки водородных связей, когда по водородным связям можно пройти от одной точки внутри воды к любой другой. Из нашего анализа следует, что водородные связи, главным образом, стимулируют формирование кластеров (мультимеров) различного порядка. При этом вопрос о том, соединяются ли эти кластеры в глобальную сетку водородных связей при температурах, заметно превышающих точку кристаллизации воды, пока остается открытым. Можно только констатировать, что результаты работ [44—46] не представляются бесспорными.

В заключение авторы работы хотели бы выразить сердечную благодарность Г.Г. Маленкову за очень полезные обсуждения результатов работы на всех стадиях ее выполнения. Мы благодарны также профессорам Л. Булавину и В. Погорелову за постоянный интерес к нашим результатам и многочисленные стимулирующие замечания. Нам приятно отметить и плодотворные обсуждения физики воды с Ю. Наберухиным, Ю. Ефимовым и В. Волошиным.

ДОПОЛНЕНИЕ I. СВОЙСТВА МУЛЬТИМЕРОВ

Величина энергии взаимодействия молекул воды обсуждается и в работах, посвященных изучению процессов кластеризации в воде. Так, в [36] рассматривается возможность образования кластеров $(\text{H}_2\text{O})_n$ с $n = 1, \dots, 20$. Начиная с $n = 3$, молекулы воды могут формировать как линейные, так и циклические мультимеры. Возможность формирования линейного тримера молекул воды предполагалась еще в работе [37]. Тем не менее исследования процессов кластеризации молекул воды в паровой фазе, а также помещенных в различного рода матрицы, такие как, к примеру, фуллерен, показывают, что наиболее стабильными являются циклические тримеры, тетрамеры и пентамеры. Главным различием циклических и линейных кластеров является количество водородных связей. Так, циклический кластер из n молекул имеет n водородных связей, в то время как линейный имеет $n-1$ связь. Приняв такую гипотезу, становится понятным, почему циклические мультимеры являются более стабильными. Данные рассуждения, к сожалению, справедливы только для изолированных кластеров, которые можно наблюдать в разреженном водяном паре. В жидкости же при изучении межмолекулярного взаимодействия необходимо учитывать диэлектрические эффекты, что должно влиять как на величину энергии взаимодействия, так и на конфигурацию кластера.

На рис. 13 представлены конфигурации тримера и тетрамера воды, считающиеся основными, т.е. имеющие наименьшую энергию взаимодействия. Отметим, что кроме основного состояния существуют также дополнительные конфигурации, соответствующие локальным минимумам энергии взаимодействия. Такие конфигурации могут иметь как циклическую конфигурацию, так и линейную, а в отдельных случаях и вовсе представлять собой комплекс молекул, не образующих водородные связи. Такие конфигурации были исследованы в работе [36].

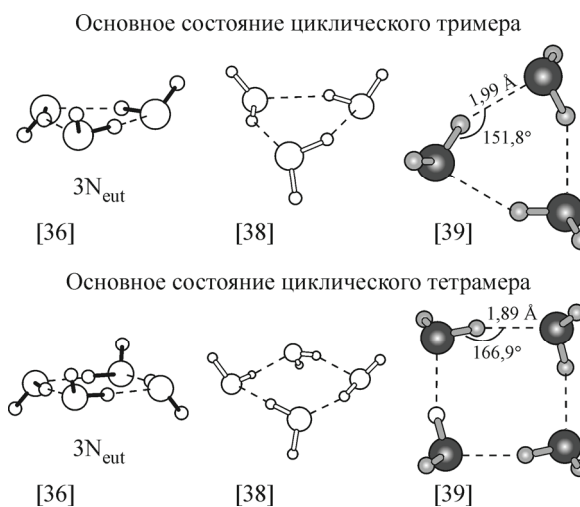


Рис. 13. Геометрические конфигурация основного состояния мультимеров воды

Т а б л и ц а 2

Дипольные моменты циклического кластера $\tilde{d}_D = d_D / d_0$

(H ₂ O) ₂	(H ₂ O) ₃	(H ₂ O) ₄	Литература
—	0,57	0	[38]
1,59	0,81	0	[39]
1,52	0,69	0	[40]

Т а б л и ц а 3

Энергии $\tilde{E}_n = E_n / k_B T_m$ основного состояния кластеров различного порядка согласно [41]

n	ТИР4Р	ТИР3Р
2	-47,98	-50,34
3	-128,78	-134,24
4	-214,52	-225,51

Значения дипольных моментов и энергий основного состояния димеров, а также циклических тримеров и тетрамеров, представлены в табл. 2 и 3.

В жидком состоянии воды энергии основного состояния всех указанных выше кластеров существенно возрастают вследствие их взаимодействия с ближайшими соседними кластерами и молекулами воды. Кластеры становятся менее устойчивыми, а тримеры как циклические, так и линейные, по-видимому, вообще распадаются.

ДОПОЛНЕНИЕ II. КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА НАСЫЩЕННОГО ВОДНОГО ПАРА

Поднятая в названии Дополнения тема была объектом изучения в многочисленных работах (см. [47—52]). В них показано, что вблизи тройной точки воды ее насыщенный пар является практически полностью мономеризованным, а при приближении к флуктуационной области в окрестности критической точки степень димеризации пара достигает 50 %. Кроме того, в водном паре образуются и мультимеры более высокого порядка. В промежуточной области температур происходит постепенное увеличение степени кластеризации. К сожалению, степень надежности расчетов по уравнению химического равновесия зависит от степени надежности определения констант химического равновесия. В частности, константа димеризации определена с приемлемой точностью только при температурах $T_r < T < 400$ К в [48, 49, 53—55] и температурах выше критической точки [56]. В промежуточной области температур 400 К $< T < 650$ К можно только утверждать, что происходит монотонный переход от одних значений к другим.

В этом Дополнении мы кратко изложим только результаты изучения кластерного состава водного пара, полученные прямым методом на основе анализа его теплоемкости. Последняя была объектом детального исследования в работе [8]. Было показано, что аномальная величина и температурная зависимость теплоемкости непосредственно связаны с колебаниями водородных связей. Там же было показано, что еще более удивительной является температурная зависимость теплоемкости водного пара. Однако основным объектом исследования в [8] была теплоемкость жидкой воды.

Мы хотим только коснуться вопроса о составе водного пара, что необходимо для более полного понимания процессов кластеризации в жидкой воде.

Обратимся к анализу температурной зависимости числа тепловых степеней свободы $i_Q(t)$, экспериментальное поведение которого представлено на рис. 14. В соответствии с нашим общим подходом к анализу теплоемкости представим $i_Q(t)$ в виде:

$$i_Q(t) = c_1 i_Q^{(1)} + 2c_2 i_Q^{(2)} + 4c_4 i_Q^{(4)} + \dots, \quad (18)$$

где верхние индексы обозначают порядок мультимера. Числа тепловых степеней свободы для мономера, димера и циклического тетрамера принимают следующие значения:

$$i_Q^{(1)} = 6, \quad i_Q^{(2)} = 10, \quad i_Q^{(4)} = 15,5.$$

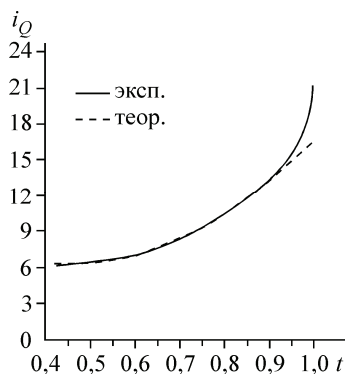


Рис. 14. Сравнение температурной зависимости числа тепловых степеней свободы молекулы воды, рассчитанных по формуле (20) (точки), с экспериментальными значениями

Их сравнение со значениями i_Q на рис. 14 показывает, что водный пар вблизи тройной точки действительно является состоящим из мономеров ($i_Q = 6$). Значение $i_Q = 10$, свидетельствующее о полной димеризации водного пара, наблюдается уже при $t \approx 0,75$ ($T = 485$ К). Это дает нам основание представить i_Q в интервале температур $t_{tr} < t < 0,75$ в виде:

$$i_Q = 6 \cdot c_1(t) + 10 \cdot (1 - c_1(t)) = 10 - 4c_1(t). \quad (19)$$

Аппроксимируя $c_1(t)$ квадратным трехчленом и находя коэффициенты разложения путем подгонки к экспериментальной кривой на рис. 14, получаем:

$$c_1(t) = -2,71t^2 + 2,48t + 0,42. \quad (20)$$

Характер температурной зависимости функции $\chi(t) = 1 - c_1(t)$ и степени димеризации $c_D(t) = 2c_2(t)$ насыщенного водного пара представляется на рис. 15 сплошной линией. Для определения $c_D(t)$ используются уравнение химического равновесия и условие нормировки:

$$\frac{c_2}{c_1^2} = P \cdot K_p \quad \text{и} \quad c_1 + 2c_2 = 1. \quad (21)$$

Кроме того, учтено, что значения константы димеризации K_p с удовлетворительной точностью могут аппроксимироваться формулой (см. [57]):

$$K_p(T) = \frac{a}{\sqrt{t}} \cdot \exp(b/t), \quad (22)$$

в которой константы a и b подбираются с помощью метода наименьших квадратов так, чтобы оптимально воспроизводить значения константы димеризации в источниках, указанных в подписи к рис. 15. Формула (23) применяется и в интервале температур $400 \text{ К} < T < 650 \text{ К}$, в котором расчетные данные отсутствуют. Отметим, что при околоскритических температурах значения $K_p(t)$, полученные таким образом, вполне удовлетворительно согласуются с оценками из [56].

Из рис. 15 видим, что поведение функции $\chi(t)$ согласуется со значениями $c_D(t)$ только при $0,42 < t < 0,6$. Фактически, это неравенство определяет и область применимости формулы (20), а также допущения о том, что водный пар является смесью мономеров и димеров. При $t > 0,6$ отклонения $\chi(t)$ от $c_D(t)$ свидетельствуют о том, что часть димеров объединяется в мультимеры более высокого порядка: тримеры, тетрамеры и т.п. Поскольку тримеры относительно неустойчивы, то имеет смысл говорить главным образом об образовании тетрамеров. Предполагая, что концентрация мономеров остается практически такой же, как она определяется уравнением (20), мы можем получить следующую оценку для степени тетрамеризации водного пара $2c_4(t) = \chi(t) - c_D(t)$. Температурная зависимость $4c_4(t)$ представлена на рис. 16.

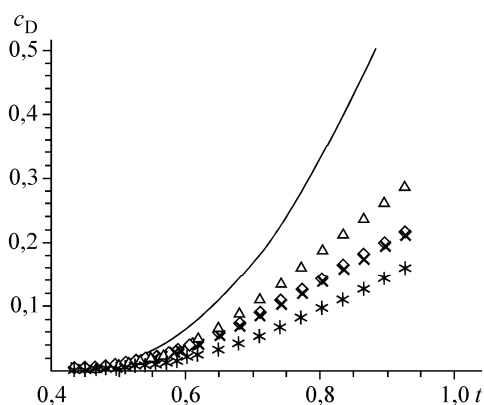


Рис. 15. Температурные зависимости функций $\chi(t)$ (сплошная линия) и $c_D(t)$, рассчитанных с помощью уравнения химического равновесия: \diamond соответствуют параметрам a и b , восстановленным по результатам работы [49], \triangle [53], $*$ [54], \times [55]

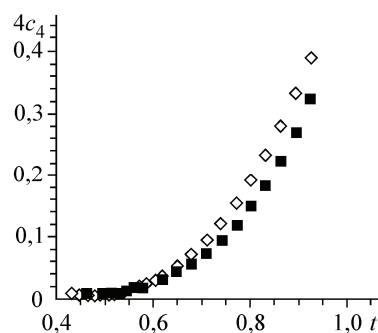


Рис. 16. Степень тетрамеризации водного пара: с учетом значений $c_D(t)$ из [49] (\diamond), из [53] (\blacksquare)

Более подробно вопрос о кластеризации водного пара будет обсуждаться в отдельной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao Y., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. – 2006. – **A110**. – P. 5121.
2. Eisenberg D., Kauzmann W. The Structure and Properties of Water. – New York: Oxford University, 1969.
3. Mogelhoy A., Kelkhanen A., Wikfeldt K.T. // J. Phys. Chem. B. – 2011. – **115**. – P. 14149.
4. Kulinskii V.L., Malomuzh N.P., Matvejchuk O.I. // Physica A. – 2009. – **388**. – P. 4560.
5. Nilsson A., Pettersson L.G.M. // Chem. Phys. – 2011. – **389**. – P. 1.
6. Guo J.-H., Luo J., Augustsson A. // Phys. Rev. Lett. – 2002. – **89**. – P. 137402.
7. Vernet P., Nordlund D. // Science. – 2004. – **304**. – P. 995.
8. Lishchuk S.V., Malomuzh N.P., Makhlaichuk P.V. // Phys. Lett. A. – 2011. – **375**. – P. 2656.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975.
10. Rahman A. // Phys. Rev. A. – 1964. – **136**. – P. 405.
11. Kroxton C.A. Liquid State Physics — A Statistical Mechanical Introduction. – Cambridge: Cambridge University Press, 1974.
12. Bulavin L.A., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. – 2008. – **137**. – P. 1.
13. Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Pankratov K.N. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – **55**. – P. 2021.
14. Bulavin L.A., Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem. Phys. Lett. – 2008. – **453**. – P. 183.
15. Bulavin L.A., Kulinskii V.L., Malomuzh N.P. // J. Mol. Liq. – 2011. – **161**. – P. 19.
16. Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Chem. Phys. – 2008. – **345**. – P. 164.
17. Fisenko A.I., Malomuzh N.P. // Int. J. Mol. Sci. – 2009. – **10**. – P. 2383.
18. Okada K., Yao M., Hiejima Y., Kohno H., Kojihara Y. // J. Chem. Phys. – 1999. – **110**. – P. 3026.
19. Pruppacher H.R. // J. Chem. Phys. – 1972. – **56**. – P. 101.
20. Simpson K., Karr M. // Phys. Rev. – 1958. – **17**. – P. 342.
21. Valiev K.A., Ivanov E.N. // Usp. Fiz. Nauk (Russia). – 1973. – **109**. – P. 31.
22. CRS handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data, 67th ed/Ed.-in-chief R.C. West. – Boca Raton: CRS Press, 1996.
23. Teixeira J., Bellissent-Funel M.-C., Chen S.-H., Dianoux J. // Phys. Rev. – 1985. – **A31**. – P. 1913.
24. Blanckenhagen P. // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1972. – **76**. – P. 891.
25. Magazu S., Migliardo F., Telling M.T.F. // J. Phys. Chem. B. – 2006. – **110**. – P. 1020.
26. Wernet P., Nordlund D., Bergmann U., Cavalleri M., Odelius M., Ogasawara H., Nashund L.A., Hirsch T.K., Ojamae L., Glatzel P., Pettersson L.G.M., Nilsson A. // Science. – 2004. – **304**. – P. 995.
27. Фрелих Г. Теория диэлектриков. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1960.
28. Fernandez D.P., Mulev Y., Goodwin A.R.H. et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1995. – **24**, N 1. – P. 33 – 69.
29. Uematsy M., Frank E.U. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1980. – **9**, N 4. – P. 1291 – 1306.
30. Чистяков А.Д. // Журн. физ. химии. – 2007. – **81**, № 1. – С. 11.
31. Махлайчук В.Н., Храпатый С.В. // Журн. физ. химии. – 2013. (в печати).
32. Frank N.K., Cruzan J.D., Saykally R.J. // Chem. Rev. – 2003. – **103**. – P. 2533 – 2577.
33. Gregory J.K., Clary D.C., Liu K., Brown M.G., Saykally R.J. // Science. – 1997. – **275**. – P. 814.
34. Paul J.B., Collier C.P., Saykally R.J., Scherer J.J., O'Keefe A. // J. Phys. Chem. A. – 1997. – **101**. – P. 5211 – 5214.
35. Kulinskii V.L., Malomuzh N.P. Soft Matter under Exogenic Impacts. NATO Science Series II / Ed. J. Rzoska, V.A. Mazur. – 2007. – **242**. – P. 287 – 301.
36. Wang L., Zhao J., Fang H. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**. – P. 11779 – 11785.
37. Stillinger F.H., David C.W. // J. Chem. Phys. – 1978. – **69**. – P. 1473.
38. Jongseob Kim, Seung Bum Suh, Kwang S. Kim // J. Chem. Phys. – 1999. – **111**. – P. 10077.
39. Ramachandran C.N., Sathyamurthy N. // Chem. Phys. Lett. – 2005. – **410**. – P. 348 – 351.
40. Wang L. et al. // J. Phys. Chem. C. – 2008. – **112**, N 31. – P. 16417 – 16421.
41. Wales D.J., Hodgeser M.P. // Chem. Phys. Lett. – 1998. – **286**. – P. 65 – 72.
42. Makhlaichuk P.V., Malomuzh M.P., Zhuganiuk I.V. // Ukrain. J. Phys. – 2013. – **58**, N 3. – P. 278 – 288.
43. Makhlaichuk P.V., Malomuzh M.P., Zhuganiuk I.V. // Ukrain. J. Phys. – 2013. – **58**. (In press).
44. Oleinikova A., Brovchenko I., Smolin N., Krukau A., Geiger A., Winter R. // Phys. Rev. Lett. – 2005. – **95**. – P. 247802.
45. Partay L.B., Jedlovsky P., Brovchenko I., Oleinikova A. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – **9**. – P. 1341 – 1346.

46. *Pártay L., Jedlovsky P.* // J. Chem. Phys. – 2005. – **123**. 024502+
47. *Benjamin K.M., Schultz A.J., Kofke D.A.* // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – **45**. – P. 5566 – 5573.
48. *Goldman N., Fellers R.S., Leforestier C., Saykally R.J.* // J. Phys. Chem. A. – 2001. – **105**, N 3. – P. 515 – 519.
49. *Scribano Y., Goldman N., Saykally R.J., Leforestier C.* // J. Phys. Chem. A. – 2006. – **110**. – P. 5411 – 5419.
50. *Hargrove J.* // Chem. Phys. Discuss. – 2007. – **7**. – P. 11123 – 11140.
51. *Сердюков В.И., Синица Л.Н., Поплавский Ю.А.* // Письма в ЖЭТФ. – 2009. – **89**, № 1. – С. 12 – 15.
52. *Горчакова И.А., Членова Г.В., Вигасин А.А.* // Оптика атмосферы и океана. – 2009. – **22**, № 6. – С. 546 – 551.
53. *Harvey A.H., Lemmon E.W.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2004. – **33**. – P. 369.
54. *Evans G.T., Vaida V.* // J. Chem. Phys. – 2000. – **113**. – P. 6652.
55. *Curtiss L.A., Frurip D.J., Blander M.* // J. Chem. Phys. – 1979. – **71**(6). – P. 2703 – 2711.
56. *Vigasin A.A., Pavlyuchko A.I., Jin Y., Ikawa S.* // J. Mol. Struct. – 2005. – **742**. – P. 173–181.
57. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Статистическая физика. Часть 1. – М.: Наука, 1976.
58. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. – Л: Наука, 1975.