Статья поступила в редакцию 31.08.15. Ред. рег. № 2315 The article has entered in publishing office 31.08.15. Ed. reg. No. 2315

УДК 556.013 + 581.1 doi: 10.15518/isjaee.2015.21.025

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ПЕРЕСТРОЕК КЛАСТЕРНЫХ СТРУКТУР ВОДЫ

А.С. Холманский

Всероссийский научно-исследовательский институт электрификации сельского хозяйства (ВИЭСХ)
109456 Москва, 1-й Вешняковский проезд, д. 2
Тел.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@yandex.ru

Заключение совета рецензентов: 05.09.15 Заключение совета экспертов: 10.09.15 Принято к публикации: 15.09.15

Несмотря на интенсивные исследования структуры и молекулярной динамики жидкой воды, до сих пор не известен термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек в температурных зависимостях ряда свойств воды. В настоящей работе изучили аномалии температурных зависимостей, применив метод линейных аппроксимаций. Оценили температурный градиент и энергию активации для каждой зависимости и сопоставили их с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах. Установили, что реакция разрыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику аномалий динамической вязкости, самодиффузии и электропроводности воды. Термодинамика кооперативных и резонансных эффектов в кластерных структурах лежит в основе аномалий плотности, адиабатической теплоемкости, скорости звука, поверхностного натяжения и сжимаемости. Практически все линейные аппроксимации имели излом в районе 25 °С. С учетом известных данных предположили, что в этой точке происходит фазовый переход между состояниями воды с различной степенью спиральности сетки водородных связей.

Ключевые слова: свойства воды, зависимость от температуры, кластеры, структура, энергия активации.

ACTIVATION ENERGY OF REARRANGEMENTS CLUSTER STRUCTURES OF WATER

A.S. Kholmanskiy

The All-Russian Research Institute for Electrification of Agriculture (VIESH)
2, 1st Veshnyakovskii str., Moscow, 109456, Russia
Tel.: (499) 171-19-20. E-mail: allexhol@ya.ru

Referred: 05.09.15 Expertise: 10.09.15 Accepted: 15.09.15

Despite intensive research on the structure and molecular dynamics of liquid water is still not known thermodynamic mechanism of differentiation of the extreme points of the temperature dependences of the properties of water. In the present work studied the anomalous temperature dependencies, by using the method of linear approximations. Estimated temperature gradient and the activation energy for each dependency and compared them with the energy of hydrogen bonds and energies of their own and cooperative motions of water molecules in clusters. Found that the reaction rupture of hydrogen bonds limit mainly thermodynamics anomalies dynamic viscosity, self-diffusion and conductivity of water. Thermodynamics cooperative and resonance effects in the cluster structures is the basis of density anomalies, adiabatic heat capacity, speed of sound, surface tension and compressibility. Almost all linear approximation had a fracture in the area of 25 °C. Given the known data suggested that at this point, a phase transition occurs between States of water with varying degrees of helicity of hydrogen bonds.

Keywords: water properties, temperature dependence, cluster, activation energy.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Александр Сергеевич Холманский
Alexander S. Holmanskiy

Сведения об авторе: д-р хим. наук, ст. научный сотрудник ВИЭСХ.
Образование: МФТИ (1972).
Область научных интересов: альтернативное мышление.
Публикации: 99.

Information about author: PhD, VIESH.
Education: MPTI (1972).
Research area: alternative thinking.
Publications: 99.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Введение

К аномалиям жидкой воды относятся, прежде всего, экстремальные температурные зависимости (ТЗ) ее плотности (ρ), изобарной теплоемкости (C_p), сжимаемости (γ) и скорости звука (V). Экстремумы этих ТЗ расположены в точках 4, 35, 45 и 75 °С соответственно.

Термодинамический механизм дифференцирования экстремальных точек ($T_Э$) и формы ТЗ до конца не ясен [1]. В принципе $T_Э$ можно сравнить с критическими точками фазовых переходов второго рода, в которых меняется только структура системы при постоянстве внутренней энергии (изоэнергетические переходы) [1-4]. Такой механизм перестройки структуры воды в $T_Э$ возможен, поскольку вода является кооперативной квантовой системой молекул, связанных в трехмерные сетчатые структуры НВ [5]. Тетраэдрическая геометрия сетки обусловлена sp^3-гибридизацией атомных орбиталей атома кислорода и способностью молекулы воды образовывать две донорных и две акцепторных НВ. Термодинамика сетчатой структуры определятся энергией и временем жизни НВ, а также степенью связанности сетки, т.е. числом дефектов, нарушающих ее тетраэдричность и целостность. Дефекты могут возникать при вращательно-трансляционной переориентации молекулы или при изменении числа ее НВ.

Квантовая природа межмолекулярных взаимодействий в сетчатых структурах воды проявляется, например, в зависимости реакции образования НВ от ядерного спина молекулы воды [6, 7]. Вращательно возбужденная пара-молекула при образовании НВ переходит в основное состояние с нулевой вращательной энергией. Значения квантового числа для орто-молекулы в основном состоянии равно единице. Это, во-первых, препятствует образованию НВ, а во-вторых, повышает вероятность разрыва или деформации сетчатой структуры при конверсии пара-молекулы в орто-молекулу. Согласно спиновой гипотезе [7] при резонансном совпадении квантов вращательных переходов в орто- и пара-изомерах воды с квантами тепловой энергии ($kT_Э$) в $T_Э$ резко возрастает скорость термоиндуцированной конверсии между пара- и орто-состояниями. Увеличение концентрации орто-изомеров инициирует перестройку сетчатой структуры НВ, и это приводит к изменению характера ТЗ свойства воды, имеющего в $T_Э$ экстремум.

Из работ по компьютерному моделированию молекулярной динамики воды при 24 °С следует, что в распределении числа НВ 98% молекул имеют более одной связи, одну связь имеют менее 1%, а молекул без НВ вообще нет [8]. Исследования динамики атомов и молекул воды в конденсированной фазе подтверждают наличие в ней двух фракций – с низкой (**А**) и высокой (**В**) плотностью [9, 10]. **А**-фракцию образуют кластеры с тетраэдрической, льдоподобной структурой. К **В**-фракции относят кластеры с более плотной упаковкой молекул воды и большим числом деформированных НВ [7, 11]. Переходы между фракциями **А** и **В** в ряде работ [10, 12] привлекают для объяснения аномальных свойств воды, и прежде всего плотности.

В работе [13] для аппроксимации экспериментальной ТЗ C_p [14] применили модель «мерцающего кластера» [15] **А**-типа. Под «мерцанием» подразумевают обратимую диссоциацию кластера в результате кооперативного процесса, запускаемого выходом из сетки НВ одной молекулы воды. В работе [16] теоретически обосновали образование в тетраэдрической сетке НВ кластеров в виде спиральных цепочек из тетраэдров, в которых протоны совершают когерентные колебания. Например, для десяти протонов частота колебаний составила 6,6 ТГц, а энергия ~2,6 кДж/моль [16]. Очевидно, что образованию спиральных кластеров будет способствовать внешнее электромагнитное излучение, резонирующее с часто-

той колебаний протонов ν_n. Возможно также участие спиральных кластеров воды в метаболизме живых организмов, а значит, и в генезисе хиральности биосферы.

В настоящей работе для выявления особенностей в термодинамике аномальных ТЗ свойств воды оценили их средние температурные градиенты и энергии активации структурных перестроек, определяющих характер ТЗ и значение $T_Э$ для каждого свойства воды. При этом использовали метод линейных аппроксимаций [17, 18] и известные данные по ТЗ свойств воды.

Методы и результаты

Источники значений ρ, C_p, γ, ν, а также динамической вязкости (η), коэффициента поверхностного натяжения (σ), удельной электропроводности (λ), самодиффузии (D) и времени диэлектрической релаксации (τ) приведены в работе [17]. В работе [17] для аппроксимации ТЗ ρ, ν, C_p, γ и σ использовали функцию вида

$$A = A_Э \pm B(1/T - 1/T_Э)^2, \qquad (1)$$

где A – экспериментальные значения свойств воды; $A_Э$ – экстремальное значение A в $T_Э$; B – константа.

Аппроксимации (1) в соответствующих анаморфозах и интервалах температур были линейны и в $T_Э$ претерпевали излом. Границами интервалов служили температуры 0, $T_Э$ и 100 °С.

В общем случае механизм перестройки структуры ячейки кластера воды может быть двух типов. К первому типу (I-тип) относятся перестройки, включающие разрыв НВ и выход молекулы воды из ячейки. Эффективная энергия активации ($E_{эф}$) такого типа перестроек будет одного порядка с энергией НВ ($E_Н$), составляющей в среднем ~19 кДж/моль [15]. Второй тип перестройки (II-тип) относится к трансформациям конфигураций сетчатых структур НВ [15]. Величины $E_{эф}$ перестроек II-типа будут одного порядка с $E_Н$ слабых НВ и с энергиями вращательно-трансляционных движений отдельных молекул и кооперативных систем молекул. Поскольку кинетика процесса перестройки структуры воды согласно уравнению Аррениуса пропорциональна $\exp(\pm E_{эф}/RT)$, то можно полагать, что данная экспонента проявится и в аномальных ТЗ ее свойств.

Учитывая это, для аппроксимации ТЗ η, τ, λ и D применили известную функцию [15, 17]:

$$A = A_0\exp(\pm\alpha/T), \qquad (2)$$

где A_0 – значение A на границе или в середине температурного интервала. Знак плюс для η и τ, а минус для λ и D.

Линейные аппроксимации ТЗ ρ, ν, C_p, γ получались при использовании функции вида

$$A = A_Э\exp(\pm\alpha^2/T^2). \qquad (3)$$

Линейные анаморфозы ТЗ в координатах $\ln(A/A_0) \div 1/T$ и $|\ln(A/A_Э)|^{1/2} \div 1/T$ приобретали вид $Y = \alpha/T + b$ (рис 1, 2), что позволяло по углу их наклона (α) оценивать величины $E_{эф}$. Для η, τ, λ и D $E_{эф} = \alpha R$, а для ρ, ν, C_P и γ величину $E_{эф}$ оценивали по формуле

$$E_{эф} = (\alpha^2 R)/T_{ср},$$

где $T_{ср}$ – средняя точка температурного интервала.

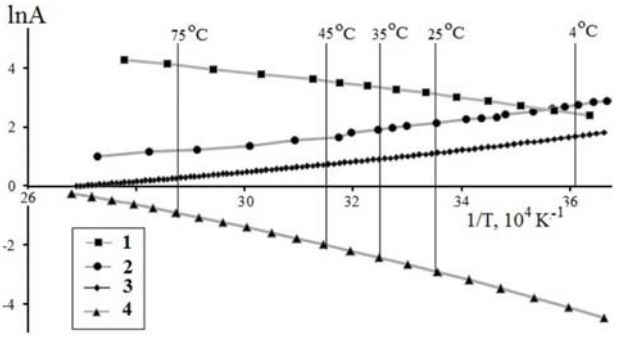

Рис 1. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды A: коэффициента самодиффузии D – 1; времени диэлектрической релаксации τ – 2; динамической вязкости η – 3; электропроводности λ – 4

Fig. 1. Anamorphosises of temperature dependences of water properties A: self-diffusion coefficient D – 1; dielectric relaxation time τ – 2; dynamic viscosity η – 3; electric conductivity λ – 4

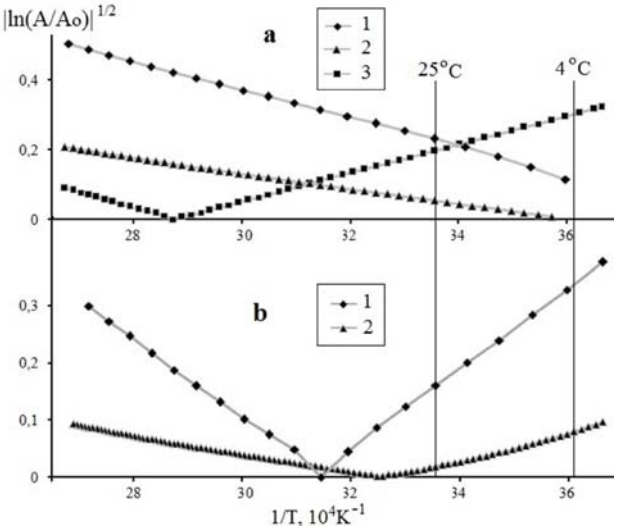

Рис. 2. Анаморфозы аппроксимаций температурных зависимостей свойств воды A: поверхностного натяжения σ – 1*a*; плотности (ρ) – 2*a*; скорости звука (ν) – 3*a*; сжимаемости (γ) – 1*b*; изобарной теплоемкости (C_p) – 2*b*. A_0 – значение A в $T_{ср}$ или в $T_Э$

Fig. 2. Anamorphosises of temperature dependences of water properties (A): surface tension coefficient (σ) – 1*a*; density (ρ) – 2*a*; sound velocity (ν) – 3*a*; compressibility (γ) – 1*b*; heat capacity at constant pressure (C_p) – 2*b*. A_0 is the value of A at $T_{ср}$ or $T_Э$

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Эфффективные энергии активации, $t_Э$ и температурные интервалы приведены в табл. 1. Ошибки в оценках $E_{эф}$ не превышали 10%. Построение графиков и расчеты проводили с помощью программы Microsoft Office Excel.

Таблица 1

Эффективные энергии активации температурных зависимостей свойств воды

Table 1

The effective activation energy of the temperature dependence of the properties of water

Характеристика	$t_Э$, °C	Диапазон тренда Δt, °C	$E_{эф}$, кДж/моль
Плотность ρ, г·см$^{-3}$	4	4-100	1,3
Изобарная теплоемкость C, Дж·г$^{-1}$К$^{-1}$	4, 25, 35, 75	0-4	3,1
		4–25	1,6
		25–35	0,8
		35–74	0,6
		76–100	0,8
Сжимаемость γ, бар$^{-1}$	45	0–45	13,6
		45-100	11,1
Скорость звука V, м·с$^{-1}$	75	0-74	4,4
		75-100	4,3
Пов. натяжение σ, нм$^{-1}$	25	5-25	6,6
		25-100	4,0
Динамическая вязкость η, сПз	4; 25; 35; 45; 75	0-4	21,1
		4–25	18,3
		25–45	15,7
		45–73	13,9
		78–100	12,6
		0–100	<15,7>
Удельная электропроводность λ, μСсм$^{-1}$	25; 45; 75	0–25	42
		26-45	37
		46-75	33
		76–100	28
Коэффициент самодиффузии D, см^{2}с$^{-1}$	25	2-25	21
		25-87	17
Время релаксации τ, с	25	0-25	21
		25-93	15

Дополнительную информацию о механизме структурных перестроек воды можно получить из анализа оценок среднего температурного градиента (δ, %) ТЗ. Его величину для ТЗ ρ, γ, σ, C_P и v определяли по формуле

$$\delta = (1/A_Э)\,[(A_t - A_Э)/(t - t_Э)]\,100, \qquad (4)$$

а для ТЗ η, D, λ и τ по формуле

$$\delta = (1/A_{ср})[(A_t - A_0)/(t - t_0)]\,100. \qquad (5)$$

В (4) и (5) A_t, A_0, t, t_0 – значения свойств и температур на границах соответствующих интервалов; $A_{ср}$ – значение A в $T_{ср}$. Величины δ приведены в табл. 2, 3.

Таблица 2

Приведенные температурные градиенты ТЗ I-типа

Table 2

Normalized temperature gradients of I-type TDs

A	$t_0 - t$, °C	$A_{ср}$	δ
η	0-100	1,0	-1,5
τ	0-94	15	-1,6
D	2-87	42	1,7
λ	0-100	0,4	2,0

Таблица 3

Приведенные температурные градиенты ТЗ II-типа

Table 3

Normalized temperature gradients of II-type TDs

A	$t_Э$, °C	δ	
		$0 - t_Э$	$t_Э - 100$
ρ	4 (max)	0,003	-0,042
σ	25 (излом)	-0,22	-0,24
C_p	35 (min)	-0,026	0,014
γ	45 (min)	-0,32	0,18
V	75 (max)	0,13	-0,032

Анаморфозы аппроксимаций (3) ТЗ ρ, v, C_P, γ имели экстремумы в $t_Э$ 4 (ρ), 35 (C_P), 45 (γ), 5 °C (v), как и их аппроксимации (1) [17]. Кроме того, на аппроксимации ТЗ C_p обнаружились изломы в точках 25, 45, 75 °C. Точка 25 °C проявилась и в аппроксимации функцией (3) ТЗ σ (рис. 2). Аппроксимации (2) ТЗ D, λ, τ и η заметно отклонялись от линейных и были параллельны для D и λ, а также для τ и η в диапазоне 0-100 °C (рис. 1). Величины $E_{эф}$ для этих свойств были близкими в соответствующих температурных интервалах. Отметим, что наши оценки $E_{эф}$ для разных интервалов хорошо согласуются с энергиями активации, приведенными в [15]: для η – 23 (0 °C), 20 (5 °C), 18 (20 °C), 14 (50 °C), 12 (100 °C) и D – 19 (1,1 – 55 °C) кДж/моль. Полученная нами средняя величина $E_{эф}$ для C_p (1,85 кДж/моль) практически совпадает с энтальпией реакции обратимой

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

диссоциации «мерцающего кластера» C_p (1,84 кДж/моль) [13]. Минимальные значения $E_{эф}$ для C_p (0,6-0,8 кДж/моль) можно сравнить с энергией активации реакции ассоциирования глюкозы в воде, равной 0,5 кДж/моль, в интервале 20-25 °С и 0,1 кДж/моль в интервале 25-35 °С [19].

Обсуждение

Отнесение точки 25 °С к $T_Э$ подтверждается следующими данными. В работе [20] установлено, что ТЗ электропроводности минерализованной воды имеет выраженный максимум при 25 °С. Точка 25 °С выявляется и на кривых ТЗ функций радиального распределения молекул воды, полученных с помощью рентгеновского анализа [21]. Аномальная зависимость сдвиговой вязкости от давления в районе 1 атм имеет минимум при температурах ниже 30 °С [15]. В районе 25 °С ТЗ оптической активности водных растворов глюкозы имеют излом [19]. Эти данные и проявление точки 25 °С практически на всех анаморфозах позволяет отнести ее к универсальной $T_Э$, в которой происходит перестройка спиральных кластеров воды [16] по механизму II-типа. Учитывая наличие асимметрии в НВ тетраэдрических цепочек, можно предположить, что в точке 25 °С происходит фазовый переход между двумя состояниями воды, различающимися степенью спиральности тетраэдрической сетки НВ.

Параллельность аппроксимаций ТЗ D, λ, τ и η указывает на то, что механизм перестройки структуры воды, отвечающий за форму ТЗ этих свойств, одинаков и относится к I-типу. Изменения величин δ и $E_{эф}$ в ряду свойств воды коррелируют между собой. Причем $|\delta|$ для параллельных аппроксимаций ТЗ I-типа в табл. 2 близки друг к другу и более чем на порядок превышают значения $|\delta|$ в табл. 3. Этот результат согласуется с предположением о различии термодинамических механизмов аномалий воды I- и II-типа.

Различия величин $T_Э$ и $E_{эф}$ у разных свойств воды, очевидно, обусловлены изменениями энергетики и природы молекулярных движений, лимитирующих механизм перестройки структуры. Для выяснения данной природы следует сопоставить величины $E_{эф}$ с известными энергиями вращательно-колебательных движений в молекулярной и надмолекулярной структуре воды. Структурная перестройка I-типа включает разрыв НВ, и этот процесс сопряжен с возмущением колебательного состояния О-Н группы молекулы [22]. Действительно, величины $E_{эф}$ для D, λ, τ_D и η оказываются одного порядка с $E_Н$ и сопоставимы с квантами колебательной энергии (hν). Их величины составляют: ~8 (либрационные), ~18 (деформационные) и ~44 (валентные колебания) кДж/моль [23].

Вероятность заселения колебательных уровней в термодинамически равновесном состоянии воды определяется экспонентой Больцмана – $\exp(-h\nu/RT)$. Данная экспонента, лимитируя скорость разрыва НВ, будет определять и вероятность образования и концентрацию виртуально свободных молекул воды [17], отвечающих за ее подвижность. Таким путем в ТЗ D, λ, τ и η появляется экспоненциальная составляющая.

Снижение величин $E_{эф}$ D, λ, τ и η с ростом $T_Э$ можно связать с суммированием вкладов механизмов перестройки II-типа в механизм I-типа. Об этом говорит, в частности, близость величины $E_{эф}$ γ в интервале 0-45 °С к значению $E_{эф}$ η в интервале 45-75 °С. Данная корреляция обусловлена тем, что сжимаемость или модуль упругости воды пропорционален длине НВ и зависит от динамики О-Н группы. Аналогичным образом чувствительность термодинамики поверхностного натяжения к механизму перестройки I-типа объясняет повышение $E_{эф}$ для σ. Возрастание величины $E_{эф}$ и δ в случае λ можно объяснить тем, что механизм перестройки структуры воды I-типа включает наряду с разрывом НВ еще реакцию диссоциации воды на H^+ и OH^-, энергия активации которой велика, ~54 кДж/моль [15].

Величины $E_{эф}$ ρ, V и C_P сравнимы с энергией «теплового кванта» kT, и поэтому можно полагать, что в основе механизма перестроек II-типа доминирует кооперативная динамика надмолекулярных структур воды. Кооперативные движения молекул воды в мерцающих кластерах отвечают, например, за конфигурационную составляющую теплоемкости воды [15]. Термодинамика перестроек такого типа будет определяться кинетикой вращательно-трансляционных движений и переориентаций спин-изомеров молекул воды [3, 7]. Обозначим кванты энергии этих движений $h\Omega$ и определим их природу и диапазон.

Маятниковые колебания молекул воды с амплитудой ~20-30° имеют энергию 0,18-1,0 кДж/моль [8]. Асимметрия НВ обусловливает разницу в энергии колебаний О-Н групп в пределах 0,6-1,8 кДж/моль [22]. Энергия активации ассоциирования глюкозы в воде составляет 0,1-0,5 кДж/моль [18, 19], энтальпия диссоциации мерцающего кластера равна –1,84 кДж/моль [13]. Спектр энергий когерентных электромагнитных колебаний в кластерах, а также вращательных и «тепловых квантов», инициирующих структурные перестройки воды, лежит в диапазоне 2,3-2,7 кДж/моль [6, 16]. Вероятность возбуждения указанных движений будет пропорциональна экспоненте Больцмана $\exp(-h\Omega/RT)$. Соответственно, варьирование $T_Э$ можно связать с изменением природы Ω в ряду физических свойств воды. Каждой $T_Э$ будет отвечать своя резонансная Ω, лимитирующая механизм перестройки II-типа.

Таким образом, полученные нами величины $E_{эф}$ для C_p (0,6-3,1 кДж/моль) и ρ (1,3 кДж/моль) позволяют связать механизм перестройки II-типа, отвечающий за аномалии этих свойств воды, с кооперативными вращательно-трансляционными и ориентационными движениями молекул в сетчатой структуре воды. Увеличение

International Publishing House for scientific periodicals "Space"
Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

$E_{эф}$ в случае V (4,4 кДж/моль) можно объяснить аналогично случаю с γ, то есть вкладом в механизм перестройки II-типа механизма I-типа. О родстве механизмов аномалий γ и V свидетельствует корреляция их значений δ. Логарифмируя, а затем дифференцируя по температуре известную формулу $v^2 = \gamma/\rho$, получим для модулей δ соотношение: $|\delta_\gamma| \sim 2|\delta_v| + |\delta_\rho|$, которое в интервале 0–45 °C выполняется с точностью ~7%.

Выводы

Математический и термодинамический анализ температурных зависимостей свойств воды в диапазоне 0-100 °C позволил для каждой зависимости определить средний температурный градиент и энергию активации молекулярного движения, доминирующего в перестройке структуры воды. Сравнив энергии активации с энергией водородной связи и энергиями собственных и кооперативных движений молекул воды в кластерах, подразделили термодинамику аномалий на два условных типа. Реакция разрыва водородной связи лимитирует в основном термодинамику первого типа, отвечающую за аномалии динамической вязкости, самодиффузии, релаксации и электропроводности воды. Кооперативные вращательные движения и резонансные эффекты в кластерах воды, очевидно, лежат в основе термодинамики второго типа, которая определяет механизм дифференциации экстремумов температурных зависимостей плотности, адиабатической теплоемкости, сжимаемости, поверхностного натяжения и скорости звука. Ко второму типу отнесли термодинамику спиральных тетраэдрических кластеров. С учетом известных данных предположили, что зависимость степени спиральности сетчатой структуры водородных связей от температуры имеет экстремум при ~25 °C.

Автор благодарит академика РАН В.Н. Пармона и профессора А.В. Пуховского за интерес к работе и полезные замечания.

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"

Список литературы

1. Захаров С.Д., Мосягина И.В. Кластерная структура воды (обзор). Препринт ФИАН. М., 2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf.

2. Холманский А.С. Хиральность и квантовые эффекты как факторы морфогенеза // Математическая морфология. 2010. Т. 9, Вып. 4. http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm.

3. Дайсон Ф., Монтролл Э., Кац М., Фишер М. Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973.

4. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. М., 1987.

5. Родникова М.Н., Чумаевский Н.А. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. S154-S161.

6. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H_2O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // Phys. of Wave Phenomena. 2008. V. 16. P. 15-25.

7. Захаров С.Д. Орто/пара спин-изомерия молекул H_2O как ведущий фактор формирования в воде двух структурных мотивов. http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf.

8. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды // Журнал структурной химии. 2006. Т. 47. Приложение. С. 5-35.

9. Huang C., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, 2009. V.106. P.15214–15218; http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf.

References

1. Zaharov S.D., Mosâgina I.V. Klasternaâ struktura vody (obzor). Preprint FIAN. M., 2011; http://preprints.lebedev.ru/wp-content/uploads/2011/12/35_11_pr.pdf.

2. Holmanskij A.S. Hiral'nost' i kvantovye èffekty kak faktory morfogeneza // Matematiče-skaâ morfologiâ. 2010. T. 9, Vyp. 4. http://www.smolensk.ru/user/sgma/MMORPH/N-28-html/kholmanskiy-2/kholmanskiy-2.htm.

3. Dajson F., Montroll È., Kac M., Fišer M. Ustojčivost' i fazovye perehody. M., 1973.

4. Anisimov M.A. Kritičeskie âvleniâ v židkostâh i židkih kristallah. M., 1987.

5. Rodnikova M.N., Čumaevskij N.A. O prostranstvennoj setke vodorodnyh svâzej v židkostâh i rastvorah // Žurnal strukturnoj himii. 2006. T. 47. Priloženie. S154-S161.

6. Pershin S.M. Coincidence of rotational energy of H_2O ortho-para molecules and translation energy near specific temperatures in water and ice // Phys. of Wave Phenomena. 2008. V. 16. P. 15-25.

7. Zaharov S.D. Orto/para spin-izomeriâ molekul N2O kak vedušij faktor formirovaniâ v vode dvuh strukturnyh motivov. http://www.biophys.ru/archive/h2o-00025.pdf.

8. Malenkov G.G. Struktura i dinamika židkoj vody // Žurnal strukturnoj himii. 2006. T. 47. Priloženie. S. 5-35.

9. Huang S., Wikfeldt K.T., Tokushima T., et al. The inhomogeneous structure of water at ambient conditions // PNAS, 2009. V.106. R.15214-15218; http://www.biophys.ru/archive/h2o-00015.pdf.

10. Pettersson L. Water – Structure and origin of its anomalous properties. 2014. http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403.

11. Nilsson A., Pettersson L. G. M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1-34.

12. Mallamace F., Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range 30 K < *T*< 373 K // Proc Natl Acad Sci USA. 2007. V. 104. P. 18387-18391.

13. Braibanti A., Fisicaro E., Ghiozzi A., Compari C., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochimica Acta. 1996. V. 286. P. 51-66.

14. Weast R.C. (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics, 565th, CRC, Cleveland. 1976. P. D-158.

15. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л.: Гидрометеоиздат, 1975.

16. Shimkevich A., Shimkevich I. On water density fluctuations with helices of hydrogen bonds // Advances in Condensed Matter Physics. 2011, Article ID 871231; http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231.

17. Холманский А.С. Кинетический фактор экстремальности температурных зависимостей свойств воды // Альтернативная энергетика и экология – ISJAEE. 2014. № 6. С. 66-74.

18. Kholmanskiy A. 2015. Activation energy of water structural transitions // Journal of Molecular Structure. 1089: 124-128.

19. Холманский А.С., Стребков Д.С. Зависимость оптической активности растворов сахаров от температуры // Доклады РАСХН. 2007. № 5. С. 57-60.

20. Сычева Е.В., Манаков Н.А. / http://conference.osu.ru/assets/files/conf_reports/conf10/493.doc.

21. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973.

22. Ефимов Ю.Я. Асимметрия молекул H_2O в жидкой фазе и ее следствия // Журнал структурной химии. 2001. Т. 42 (6). С. 1122-1132.

23. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. P. 1072-1080. http://www.fh.huji.ac.il/~agmon/Fullpaper/jp9516295.pdf.

10. Pettersson L. Water – Structure and origin of its anomalous properties. 2014. http://agenda.albanova.se/conferenceDisplay.py?confId=4403.

11. Nilsson A., Pettersson L. G. M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. 2011. V. 389. P. 1-34.

12. Mallamace F., Branca C., Broccio M., et al. The anomalous behavior of the density of water in the range 30 K < *T*< 373 K // Proc Natl Acad Sci USA. 2007. V. 104. P. 18387-18391.

13. Braibanti A., Fisicaro E., Ghiozzi A., Compari C., et al. Isobaric heat capacity and structure of water and heavy water in the liquid state // Thermochimica Acta. 1996. V. 286. R. 51-66.

14. Weast R.C. (Ed.) Handbook of Chemistry and Physics, 565th, CRC, Cleveland. 1976. P. D-158.

15. Èjzenberg D., Kaucman V. Struktura i svojstva vody. L.: Gidrometeoizdat, 1975.

16. Shimkevich A., Shimkevich I. On water density fluctuations with helices of hydrogen bonds // Advances in Condensed Matter Physics. 2011, Article ID 871231; http://dx.doi.org/10.1155/2011/871231.

17. Holmanskij A.S. Kinetičeskij faktor èkstremal'nosti temperaturnyh zavisimostej svojstv vody // Al'ternativnaâ ènergetika i èkologiâ – ISJAEE. 2014. № 6. S. 66-74.

18. Kholmanskiy A. 2015. Activation energy of water structural transitions // Journal of Molecular Structure. 1089: 124-128.

19. Holmanskij A.S., Strebkov D.S. Zavisimost' optičeskoj aktivnosti rastvorov saharov ot temperatury // Doklady RASHN. 2007. № 5. S. 57-60.

20. Syčeva E.V., Manakov N.A. / http://conference.osu.ru/assets/files/conf_reports/conf10/493.doc.

21. Ûhnevič G.V. Infrakrasnaâ spektroskopiâ vody. M.: Nauka, 1973.

22. Efimov Û.Â. Asimmetriâ molekul N2O v židkoj faze i ee sledstviâ // Žurnal strukturnoj himii. 2001. T. 42 (6). S. 1122-1132.

23. Agmon N. Tetrahedral displacement: The molecular mechanism behind the Debye relaxation in water // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. R. 1072-1080. http://www.fh.huji.ac.il/~agmon/Fullpaper/jp9516295.pdf.

Транслитерация по ISO 9:1995

International Publishing House for scientific periodicals "Space"

Международный издательский дом научной периодики "Спейс"