

УДК 532.133

ПРИРОДА КИНЕМАТИЧЕСКОЙ СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ ВОДЫ

© 2008 Н.П. Маломуж*, А.В. Олейник

Одесский национальный университет, Украина

Статья поступила 8 мая 2007 г.

С доработки — 8 мая 2008 г.

В работе обсуждается природа кинематической сдвиговой вязкости ν воды. С этой целью на кривой сосуществования жидкость—пар детально анализируется зависимость ν от температуры t , приведенного объема \tilde{v} и среднего числа n_H водородных связей, образуемых одной молекулой ($t = T/T_c$, $\tilde{v} = v/v_c$, T_c и v_c — критические значения температуры и приведенного объема). Показано, что при $T < T_H$, где $T_H \approx 310$ К — характеристическая температура воды, механизм формирования кинематической сдвиговой вязкости имеет активационный характер. При $T > T_H$ сдвиговая вязкость воды является суммой двух вкладов, один из которых имеет ту же природу, что и в простых жидкостях, а второй обусловлен влиянием водородных связей. Температурная зависимость ν в этой области температур не имеет ничего общего с экспоненциальными формулами активационной теории. Установлен и обоснован явный вид функциональной зависимости кинематической сдвиговой вязкости от t , \tilde{v} и n_H . Показано, что величина и температурная зависимость n_H , приводящие к экспериментально наблюдаемым значениям кинематической сдвиговой вязкости воды, хорошо согласуются со значениями, соответствующими данным по плотности и теплоте испарения.

Ключевые слова: вода, аргон, кинематическая сдвиговая вязкость, водородные связи, структурные функции.

ВВЕДЕНИЕ

Природа сдвиговой вязкости воды была объектом многочисленных теоретических и экспериментальных исследований [1—6]. Однако удовлетворительное описание ее зависимости от температуры и давления, особенно в широких интервалах их изменения, на сегодняшний день отсутствует. Это связано с серьезными затруднениями, обусловленными существованием в воде водородных связей. Последние оказывают значительное влияние на локальную структуру воды и характер теплового движения в ней. Их роль, однако, не остается постоянной с изменением температуры и давления, что не всегда должным образом учитывается. Так, описание температурной зависимости сдвиговой вязкости воды на линии ее насыщения часто осуществляется с помощью формул вида [7, 8]

$$\eta(T) = \eta_1 \exp(\varepsilon_1/T) + \eta_2 \exp(\varepsilon_2/T) + \dots, \quad (1)$$

характерных для активационной теории вязкости [9, 10]. Используя достаточное количество экспонент, всегда можно подогнать экспериментальные данные с любой наперед заданной точностью. Вместе с тем придание физического смысла энергиям активации ε_i в (1) и предэкспоненциальным множителям η_i является весьма серьезной проблемой. В частности, использование вкладов, для которых $\varepsilon_i/T < 1$, является вообще недопустимым, поскольку энергия активации не должна быть меньше энергии теплового шума [10]. С этим обстоятельством приходится сталкиваться и при описании температурной зависимости вязкости жидкостей, не образуя-

* E-mail: mnp@normaplus.com

щих водородных связей. В случае аргона, как показано в [11—13], формально введенная энергия активации оказывается меньше энергии теплового шума в 2—3 раза.

Остается непонятным, как ε_i и η_i связаны с такими важнейшими характеристиками сетки водородных связей как энергия водородной связи и число связей, образуемых одной молекулой.

Для решения этой важнейшей задачи в [14] предложен следующий подход. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды ν на линии насыщения представляется в виде суммы

$$\nu^{(w)}(T) = \nu_R^{(w)} \tilde{\nu}(t) + \nu_H(t), \tag{2}$$

где $\tilde{\nu}(t)$ — безразмерная функция, определяющая поведение вязкости аргона

$$\nu^{(Ar)}(t) = \nu_R^{(Ar)} \tilde{\nu}(t), \tag{3}$$

$\nu_H(t)$ — избыточный вклад, обусловленный водородными связями. Размерный множитель ν_R имеет смысл регулярной составляющей кинематической сдвиговой вязкости в критической точке [15, 16]. Подобный характер температурной зависимости характерен для закона соответственных состояний [17].

В работе [14] показано, что вклад $\nu_H(t)$, возникающий благодаря существованию водородных связей в воде, при $T < T_v \sim 310$ К играет доминирующую роль. Там же было высказано предположение, что при $T > T_v$ температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды близка к наблюдаемой в аргоне. Такой вывод вполне естественно следовал из результатов работ [18, 19], в которых было показано, что при $T > T_v$ тепловое движение в воде имеет аргоноподобный характер. Однако анализ более поздних по сравнению с использованными в [14] экспериментальных данных позволил установить, что в области $T > T_v$ имеется незначительное, но систематическое отклонение сдвиговой вязкости от аргоноподобной зависимости.

Цель настоящей статьи — детальный анализ этих отклонений и установление их связи с особенностями поведения сетки водородных связей в воде.

РЕГУЛЯРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ АРГОНА И ВОДЫ В КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ

Поведение кинематических вязкостей ν воды и аргона на их линиях насыщения в окрестности критических точек представлены на рис. 1. Их значения определяли стандартным образом: $\nu = \eta/\rho$ по экспериментальным значениям динамической сдвиговой вязкости η и массовой плотности ρ . Как видно из рис. 1, *a*, значения ν , восстановленные по [3] и [4], практически совпадают друг с другом вплоть до $t = 0,998$. При дальнейшем приближении к критической точке, согласно данным [3], ν возрастает, что соответствует результатам флуктуационной теории критических явлений. Значения ν , указанные в [4], остаются конечными. Значение сдвиговой вязкости воды, полученное путем параболической экстраполяции из области $t \leq 0,998$ в точку $t = 1$, будем называть регуляризованным значением. Производя экстраполяцию согласно формуле

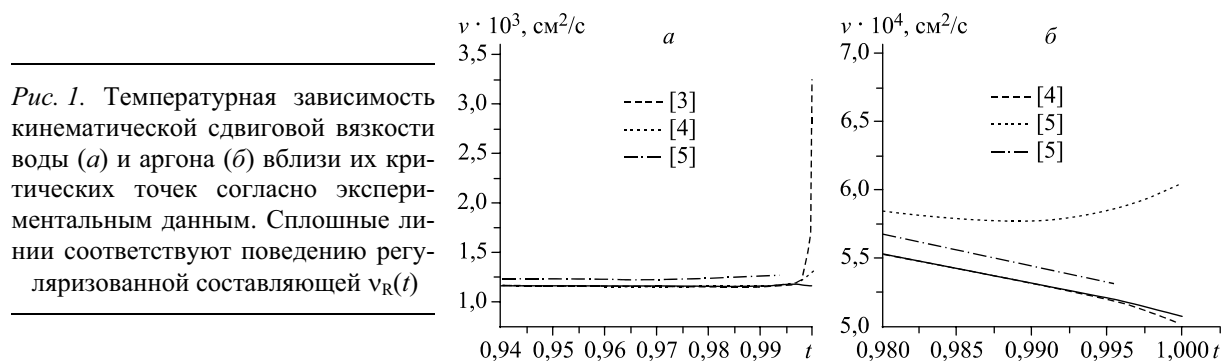


Рис. 1. Температурная зависимость кинематической сдвиговой вязкости воды (*a*) и аргона (*б*) вблизи их критических точек согласно экспериментальным данным. Сплошные линии соответствуют поведению регуляризованной составляющей $\nu_R(t)$

$$v^{(w)}(t) = (1,460t^2 - 2,828t + 1,484) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с},$$

находим

$$v_R^{(w)} = 1,159 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (4)$$

В случае аргона, как видно из рис. 1, б, расхождение значений v из разных источников в области температур $0,95 \leq t \leq 1$ несколько больше. Здесь мы отдаем предпочтение более поздним данным [4]. Значение регуляризованной составляющей $v_R^{(Ar)}$ сдвиговой вязкости аргона также находится путем параболической экстраполяции

$$v^{(Ar)}(t) = (-1,564t^2 + 2,870t - 1,255) \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 / \text{с}$$

и оказывается равным

$$v_R^{(Ar)} = 5,07 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 / \text{с}. \quad (5)$$

АНАЛИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВКЛАДОВ В КИНЕМАТИЧЕСКУЮ СДВИГОВУЮ ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ

Кинематическая сдвиговая вязкость жидкостей является одной из основных их кинетических характеристик. Она формируется различными составляющими теплового движения молекул жидкостей, в первую очередь, трансляционными и вращательными. Значительное влияние на их характер в случае воды должны оказывать водородные связи. Действительно, если молекула воды будет связана с ближайшими соседями тремя или четырьмя водородными связями, она будет в состоянии совершать только колебательные движения. При образовании только одной-двух водородных связей перемещения и повороты молекул остаются ограниченными, хотя их характер существенно изменяется по сравнению с предыдущим.

Чтобы отделить трансляционные вклады, порождаемые перемещениями, сравнимыми по величине со средним расстоянием между молекулами, представим кинематическую вязкость воды в виде (2). Поведение функции

$$\tilde{v}(t) = \frac{v^{(Ar)}(t)}{v_R^{(Ar)}}, \quad (7)$$

а также $\tilde{v}^{(w)}(t) = v^{(w)}(t)/v_R^{(w)}$ представлено на рис. 2, а. Здесь необходимо отметить, что значения $\tilde{v}(t)$ в переохлажденной области аргона, т.е. при $t < t_m^{(Ar)} = 0,56$, получены путем параболической экстраполяции

$$\tilde{v}_{\text{ext}}(t) = 32,296 - 81,67t + 55,297t^2.$$

Численные значения коэффициентов при степенях t определены по значениям вязкости аргона в интервале $0,56 \leq t \leq 0,7$. Соответствующие значения вязкости воды $\tilde{v}^{(w)}(t)$ при $t < t_m^{(w)} = 0,42$ взяты из работы [2] (см. также [20]).

Точка пересечения t_v кривых температурной зависимости кинематической сдвиговой вязкости воды и аргона, как будет ясно из дальнейшего обсуждения, является одной из характеристических точек воды. Из уравнения

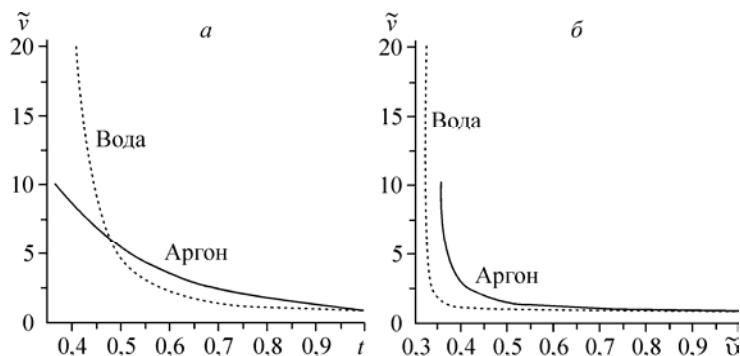


Рис. 2. Сравнительное поведение нормированных кинематических сдвиговых вязкостей аргона (сплошные линии) и воды (пунктир) в зависимости от температуры (а) и приведенного объема (б). Экспериментальные данные взяты из [4]

Рис. 3. Температурная зависимость приведенных объемов воды и аргона на линии насыщения

$$\tilde{v}^{(w)}(t_v) = \tilde{v}_{\text{ext}}(t_v) \quad (8)$$

следует, что $t_v \approx 0,4778$, что соответствует $T_v \approx 309,19$ К.

Отметим, что температура T_v практически совпадает с характеристической температурой $T_n \approx 315$ К, определенной в [18] на основе анализа экспериментальных данных по некогерентному рассеянию тепловых нейтронов. Из результатов [21, 22] следует, что в области температур $T < T_n$ каждая молекула связана со своими ближайшими соседями примерно тремя связями. Поэтому в течение времени жизни τ_0 такой конфигурации молекула колеблется около временного положения равновесия. Разрыв хотя бы одной связи приводит к перемещению молекулы и образованию в другом положении новой тройки водородных связей. Далее процесс повторяется. Сходство с характером теплового движения в кристалле, очевидно, будет тем больше, чем сильнее неравенство $\tau_1 \ll \tau_0$, где τ_1 — характерное время перемещения из одного временного положения равновесия в другое.

При повышении температуры число водородных связей, образуемых одной молекулой, уменьшается, что сопровождается изменением характера теплового движения молекул. При температуре $T_n \approx 315$ К, характерное время τ_0 и τ_1 сравнивают по величине, вследствие чего T_n интерпретируют как верхний предел применимости квазикристаллических представлений. При $T > T_n$ характер молекулярного движения в воде становится все более сходным с тем, который имеет место в жидкостях, не образующих водородных связей, в частности, в аргоне [23, 24]. Его важнейшей чертой является отсутствие колебаний около временных положения равновесия.

Эти факты дают нам основание предположить, что в воде при $T_H \approx T_v \approx T_n$ происходит динамический фазовый переход [25], обусловленный, в первую очередь, влиянием сетки водородных связей.

Водородные связи, возникающие в области $T > T_n$, приводят к уменьшению приведенного объема $\tilde{v} = v/v_c$, занимаемого одной молекулой, по сравнению с его значением в аргоне, в котором \tilde{v} формируется только ван-дер-ваальсовыми силами взаимодействия (рис. 3). Поскольку кинематическая сдвиговая вязкость зависит не только от температуры, но и от приведенного объема, имеет смысл сравнить поведение \tilde{v} на линиях сосуществования воды и аргона, рассматривая его как функцию \tilde{v} . Из рис. 2, б следует, что $\tilde{v}^{(w)}(\tilde{v})$ и $\tilde{v}^{(\text{Ar})}(\tilde{v})$ совпадают в достаточно широком интервале $0,6 < \tilde{v} < 1$. Однако из рис. 3 следует, что это соответствует только узкой окрестности критической точки: $0,9 < t < 1$.

В связи с этим отметим, что кинематические сдвиговые вязкости аргона $\tilde{v}^{(\text{Ar})}(\tilde{v}, t)$ и бензола $\tilde{v}^{(\text{B})}(\tilde{v}, t)$, существенно отличающиеся друг от друга на линии сосуществования в координатах (\tilde{v}, t) , оказываются идентичными в координатах (\tilde{v}, \tilde{v}) . Это обстоятельство, а также ряд других соображений позволили в [26] сделать вывод, что $\tilde{v}^{(\text{Ar})}(\tilde{v}, t)$ и $\tilde{v}^{(\text{B})}(\tilde{v}, t)$ удовлетворяют динамической версии принципа соответственных состояний.

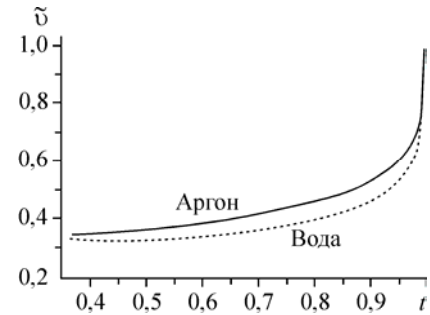
В отличие от этого, кинематическая вязкость воды демонстрирует другой тип поведения, и наше основное внимание должно быть обращено на ее зависимость от числа n_H водородных связей, образуемых одной молекулой.

ПРЯМОЕ ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ НА СДВИГОВУЮ ВЯЗКОСТЬ ВОДЫ

В общем случае статическая кинематическая сдвиговая вязкость воды должна рассматриваться как функция t , \tilde{v} и n_H :

$$\tilde{v}^{(w)} = \tilde{v}^{(w)}(t, \tilde{v}, n_H). \quad (9)$$

Конечно, в состоянии равновесия переменная n_H не является независимой: $n_H = n_H(t, \tilde{v})$. Однако



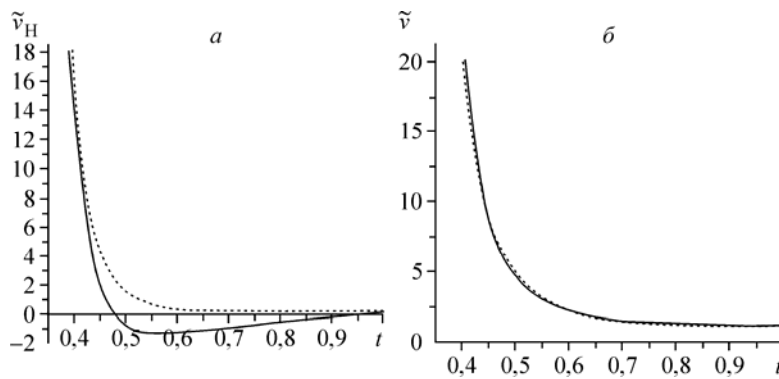


Рис. 4. Температурная зависимость $\tilde{v}_H(t)$ (а) и $\tilde{v}^{(w)}(t)$ (б) (сплошные линии). Пунктиром изображены: кривая $\tilde{v}_H(t) = \tilde{v}_0 \exp(\varepsilon/t)$ (а) и кривая $\tilde{v}^{(w)}(t)$, соответствующая формуле (22) (б)

Температурная зависимость вклада $\tilde{v}_H(t) = v_H(t)/v_R^{(w)}$, формируемого водородными связями и определяемого в соответствии с (2) как $\tilde{v}_H(t) = \tilde{v}^{(w)}(t) - \tilde{v}(t)$, представлена на рис. 4, а. Обращение $\tilde{v}_H(t)$ в нуль происходит как раз в точке t_v .

Степень влияния водородных связей зависит от области значений t, \tilde{v} . В частности, на линии сосуществования жидкость—пар и вблизи нее мы должны различать области $T < T_v$ и $T > T_v$. В первой из них тепловое движение молекул воды полностью определяется влиянием сетки водородных связей и, как отмечено выше, имеет кристаллоподобный характер. Для описания температурной зависимости вязкости можно, таким образом, обратиться к активационной теории [10]. На рис. 4, а пунктиром изображена кривая

$$\tilde{v}_H(t) = \tilde{v}_0 \exp(\varepsilon/t), \quad (10)$$

параметры которой ($\tilde{v}_0 = 1,29 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и $\varepsilon = 4,705$) подобраны из условия наилучшей аппроксимации $\tilde{v}_H(t)$ в переохлажденной области.

Безразмерному параметру $\varepsilon = 4,705$ соответствует следующее значение энергии активации ε_H вязкости в расчете на одну молекулу:

$$\varepsilon_H = \varepsilon k_B T_c \approx 3044 \text{ К.}$$

Это значение имеет тот же порядок величины, что и энергия водородной связи $\varepsilon_H^{(1)}$ [1, 27], и может быть принято в качестве независимой оценки $\varepsilon_H^{(1)}$. Близость значений ε и $\varepsilon_H^{(1)}$ может быть интерпретирована следующим образом. В температурном интервале $0,38 < t < 0,42$ или $245 \text{ К} < T < 273 \text{ К}$ большинство молекул образует по три или четыре водородные связи [21, 22]. Если молекула связана с ближайшими соседями тремя связями, то разрыв одной из них позволяет ей перемещаться на расстояния порядка $(0,3 \div 0,5) \text{ \AA}$. Это есть величина смещения, совместимая с изгибом водородных связей. Перемещаясь таким образом, рассматриваемая молекула или восстанавливает разорванную связь, или образует новую, закрепляясь, таким образом, в новом временном положении равновесия. Этому последнему случаю как раз и соответствует пространственный перенос массы и импульса, формирующий процессы самодиффузии и сдвиговой вязкости в воде. Понятно, что механизм переноса такого рода свойственен только системам с водородными связями. В частности, в воде он может иметь место только в той области температур, в которой n_H существенно больше двух, т.е. в переохлажденной области воды и ее нормальных состояниях, для которых $T > T_H$. Это есть та область состояний воды, в которой существует развитая сетка водородных связей.

В области более высоких температур $T < T_H$ водородные связи уже не оказывают решающего влияния на характер теплового движения молекул воды, поэтому их вклад в кинематическую сдвиговую вязкость может быть описан в духе теории возмущений. С подходящей точностью слагаемое \tilde{v}_H в формуле

$$\tilde{v}^{(w)}(t, \tilde{v}, n_H) = \tilde{v}(t, \tilde{v}) + \tilde{v}_H(t, n_H) \quad (11)$$

может быть представлено в виде разложения в ряд по структурным функциям S_i сетки водородных связей [21]:

$$\tilde{v}_H(t, n_H) = \kappa_1 S_1 + \kappa_2 S_2 + \dots \Rightarrow \kappa_1 n_H + \kappa_2 \chi_H + \dots, \quad (12)$$

где χ_H — параметр тетраэдричности [28, 29]. Поскольку квазистатические сдвиговые потоки не приводят к регулярному искажению сетки водородных связей, коэффициент κ_2 необходимо положить равным нулю. В [21] показано, что на линии сосуществования жидкость—пар значения $n_H(t)$ описываются линейной зависимостью вида

$$n_H(t) = 4(1 - 0,88t + \dots). \quad (13)$$

Из рис. 4, а следует, что практически линейный характер зависимости от температуры в интервале $T > T_H$ свойственен также и сдвиговой вязкости. Это дает основание записать

$$\tilde{v}_H(t, n_H) = -\kappa n_H + \dots \Rightarrow -4\kappa(1 - \gamma t + \dots), \quad \kappa > 0. \quad (14)$$

Появление знака минус в формуле (14) естественно объясняется тем, что образование водородных связей между молекулами воды снижает их трансляционную подвижность, играющую основную роль в формировании вязкости в области отсутствия развитой сетки водородных связей. В свою очередь, это должно сопровождаться уменьшением скорости переноса импульса и вязкости воды. Такая ситуация должна сохраняться до тех пор, пока водородные связи не сформируют развитую пространственную сетку. В этом случае перемещения молекул и перенос импульса оказываются возможными только в результате преодоления потенциальных барьеров, т. е. вязкость должна приобретать активационный характер. Как мы видели, это явно происходит при $T < T_v$. Отметим также, что в противоположном случае, при $T > T_v$, когда развитая сетка водородных связей не образуется, их изгиб на характер процессов переноса существенно влияния не оказывает.

Предполагая, что $\tilde{v}_H \rightarrow 0$ при $t \rightarrow 1$, коэффициент пропорциональности γ необходимо положить равным 1, что приводит к значению $\kappa \approx 1$. Отметим, что соответствующее выражение

$$n_H^{(v)}(t) \approx 4(1 - t + \dots) \quad (15)$$

для среднего числа водородных связей на одну молекулу совпадает с тем, которое восстанавливается по поведению теплоты испарения [30] и вполне удовлетворительно согласуется с (13). Всюду на линии сосуществования фаз температурную зависимость $\tilde{v}_H(t, n_H)$ можно, таким образом, аппроксимировать формулой

$$\tilde{v}(t, n_H) \approx \tilde{v}_0 \exp(\varepsilon/t) - 4(1 - t) + \dots \quad (16)$$

Если число водородных связей на одну молекулу в критической точке не стремится к нулю, как это следует из (13), то вклад \tilde{v}_H водородных связей в кинематическую сдвиговую вязкость при $t = 1$ также должен быть отличным от нуля. В этом случае температурную зависимость $\tilde{v}^{(w)}(t)$ целесообразно представить в виде

$$\tilde{v}^{(w)}(t) = (1 - \xi)\tilde{v}(t) + \tilde{v}_H(t), \quad (17)$$

где $\xi = \tilde{v}_H(1)$. Как и выше, $\tilde{v}_H(t)$ будем аппроксимировать линейной зависимостью (14), приводящей к уравнению взаимосвязи: $\xi = -4\kappa(1 - \gamma)$. Две оставшиеся константы κ и γ определим путем подгонки (17) к экспериментальным данным в температурном интервале $T > T_v$. Таким путем находим:

$$\kappa \approx 1,07 \quad \text{и} \quad \gamma \approx 0,98. \quad (18)$$

Относительная величина ξ вклада водородных связей в кинематическую сдвиговую вязкость воды в критической точке не превышает $-0,08$.

КИНЕМАТИЧЕСКАЯ СДВИГОВАЯ ВЯЗКОСТЬ АРГОНА

Значимость этого вопроса для нашей работы объясняется тем, что кинематическая сдвиговая вязкость аргона формируется только поступательными степенями свободы. Поэтому срав-

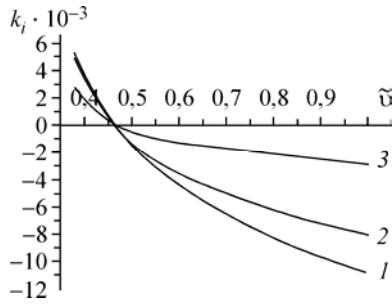


Рис. 5. Численные значения коэффициентов k_i , $i = 1, 2, 3$ как функции приведенного объема

нение поведения $\tilde{v}^{(w)}(t)$ и $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ на линии сосуществования фаз позволяет естественным образом выделить вклады всех других составляющих теплового движения молекул, в первую очередь тех, которые связаны с водородными связями. Природа $\tilde{v}^{(Ar)}(t)$ была объектом детального исследования в работе [26]. Здесь мы ограничимся только приведением окончательных результатов и кратким обсуждением.

В [26] было показано, что в области состояний жидкого аргона $0 < t < 1$ и $0 < p < 2$, где $p = P/P_c$ — нормированное давление, поведение его кинематической сдвиговой вязкости на линии сосуществования, изохорах и изобарах [3, 4, 31, 32] описывается выражением

$$\tilde{v}(\tilde{v}, t) \approx \frac{\xi_0}{(\tilde{v} - 0,36)^{1/3}} [1 + k_1(\tilde{v})\tau + k_2(\tilde{v})\tau^2 + k_3(\tilde{v})\tau^3 + \dots], \tag{19}$$

в котором $\xi_0 \approx 0,68$, $\tau = t - 1$, а значения коэффициентов k_i указаны на рис. 5. Как видим, значения кинематической вязкости аргона определяются, главным образом, его приведенным объемом, точнее, его избытком над собственным молекулярным объемом $v_0 \approx 0,36$. Много лет назад это обстоятельство отмечалось в [33].

Обсудим теперь характер зависимости $\tilde{v}^{(Ar)}$ от \tilde{v} и t с точки зрения размерных соображений. Кинематическая сдвиговая вязкость имеет размерность $[v] = L^2/T$. Отношение l^2/τ_s , где $l \sim n^{-1/3}$ — среднее межчастичное расстояние (n — плотность системы), а $\tau_s \sim l/v_T$ — характерное время мягких соударений [34] (v_T — тепловая скорость молекулы), является простейшей комбинацией молекулярных параметров с такой размерностью. Однако с возрастанием плотности комбинация $l^2/\tau_s \sim v_T/n^{1/3}$ убывает, что характерно для коэффициента самодиффузии, имеющего такую же размерность.

Наиболее простой комбинацией, убывающей с ростом плотности, является следующая: $v_T^2 \tau_v \frac{\sigma}{l}$, где σ — молекулярный диаметр, а τ_v — характерное время молекулярных колебаний ($\tau_v \sim \sigma(m/\varepsilon)^{1/2}$, где ε — энергия взаимодействия, входящая в межмолекулярный потенциал). Отметим, что благодаря переходу от σ и τ_v к l и τ_s , мы исключаем нежелательную зависимость от плотности и температуры. Таким путем мы получаем

$$v(v, t) \sim \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} v_c^{1/3}} \frac{t}{\tilde{v}^{1/3}}. \tag{20}$$

Поскольку $\varepsilon \sim T_c$ и $v_c \sim \frac{2\pi}{3} \sigma^3$, как это предполагается в теории уравнения состояния Ван-дер-Ваальса [17], то

$$v(v_c, t = 1) \sim \sigma v_T(T_c) \sim 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с},$$

что по порядку величин совпадает с экспериментальным значением кинематической сдвиговой вязкости в критической точке.

Используя те же аргументы о роли собственного объема, что и при выводе уравнения состояния Ван-дер-Ваальса, уравнение (20) можно обобщить следующим образом:

$$v(v, t) \approx \frac{T_c \sigma^2}{(m\varepsilon)^{1/2} v_c^{1/3}} \frac{t}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0)^{1/3}} \Rightarrow \frac{\xi_0}{(\tilde{v} - \tilde{v}_0)^{1/3}} (1 + f(\tau)). \tag{21}$$

Из (19) следует, что значение $v_0 \approx 0,36$ в 1,5 раза превышает его величину, соответствующую теории Ван-дер-Ваальса ($v_0 \approx 0,25$). Благодаря этому обстоятельству влияние деталей межмоле-

кулярного потенциала на уравнение состояния является более существенным, чем на поведение сдвиговой вязкости.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В соответствии с результатами нашего исследования, кинематическая сдвиговая вязкость воды на линии сосуществования фаз жидкость—пар и в ее окрестности описывается формулой вида

$$\tilde{\nu}^{(w)}(\tilde{\nu}, t) \approx \frac{\zeta_0}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^{1/3}} \mu(\tau, \tilde{\nu}) + \tilde{\nu}_0 \exp(\varepsilon/t) - 4\kappa(1 - \gamma t) + \dots, \quad (22)$$

где $\mu(\tau, \tilde{\nu}) = [1 + k_1(\tilde{\nu})\tau + k_2(\tilde{\nu})\tau^2 + k_3(\tilde{\nu})\tau^3 + \dots]$. Параметры ζ_0 , $\tilde{\nu}_0$ и k_i , где $i = 1, 2, 3$, принимают те же значения, что и в случае аргона. Оптимальное согласие (22) с экспериментальными данными имеет место при

$$\tilde{\nu}_0 = 1,29 \cdot 10^{-4}, \quad \varepsilon = 4,705, \quad \kappa = 1,07 \quad \text{и} \quad \gamma = 0,98.$$

Водородные связи существенно влияют на поведение вязкости жидкой воды во всем температурном интервале ее существования. В переохлажденных состояниях воды их вклад в $\tilde{\nu}(\tilde{\nu}, t)$ оказывается доминирующим и с хорошей точностью описывается вторым слагаемым в (22). Этот вклад является определяющим также и для нормальной воды в температурном интервале $273 \leq T < T_H$. Специфика теплового движения молекул в этой области состояний определяется развитой сеткой водородных связей, имеющей четко выраженную глобальную структуру.

При $T > T_H$ вязкость воды определяется первым и третьим слагаемым в (22), которые отражают влияние конечного молекулярного объема и водородных связей. Из рис. 2, а видно, что роль первых из них несколько больше. В этой области температур, а фактически, начиная с температуры плавления, температурная зависимость вязкости не является экспоненциальной, т.е. не имеет активационного характера. Здесь уже водородные связи не образуют сетку с хорошо выраженной пространственной структурой, но, связывая молекулы в кластеры, оказывают заметное влияние на перенос импульса в системе.

Очень существенно, что число водородных связей на одну молекулу $n_H^{(v)}(t) \approx 4(1 - t + \dots)$, получаемое из анализа кинематической сдвиговой вязкости, весьма близко к тем значениям, которые следуют из анализа плотности [21], теплоемкости [22] и теплоты испарения [30]. Значения $n_H(t)$, полученные в компьютерных экспериментах [35—37], больше по величине, что, с нашей точки зрения, обусловлено существенной зависимостью значений $n_H(t)$ от определения водородной связи (см. [36]).

Полученные результаты, конечно, необходимо дополнить качественной моделью, объясняющей, каким образом водородные связи влияют на перенос импульса в системе и формирование в ней вязкости.

В заключение выражаем благодарность профессорам Л.А. Булавину, Т.В. Локотш, Г.Г. Маленкову и М. Раппону за обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Comprehensive Treatise Water: A Compe* / Ed. F. Franks. – N. Y.: Plenum, 1972.
2. *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.
3. *Программа ТФС ("Теплофизические свойства воды и водяного пара"* – <http://www.prowas3.narod.ru>)
4. *Data from NIST Standard Reference Database 69*, June 2005 Release: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/>).
5. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. *Варгафтик Н.Б.* Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Энергоатомиздат, 1990.
6. *Lokotsh T.V., Magazu S., Maisano G., Malomuzh N.P.* // *Phys. Rev. E.* – 2000. – **62**. – P. 3572 – 3580.

7. Литовиц Т., Дэвис К. Свойства газов, жидкостей и растворов. / Под ред. У. Мэзона. Т. II, ч. А. – М.: Мир, 1968. – С. 298 – 370.
8. Михайлов И.Г., Соловьев В.А., Сырников Ю.П. Основы молекулярной акустики. – М.: Наука, 1964.
9. Eyring H. // J. Chem. Phys. – 1936. – **4**. – P. 283 – 291.
10. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. – Л.: Наука, 1975.
11. Маломуж Н.П., Фишер И.З. // ФЖС. – 1973. – **1**. – P. 34 – 39.
12. Blazhnov I.V., Malomuzh N.P., Lishchuk S.V. // J. Chem. Phys. – 2004. – **121**. – P. 6435 – 6443.
13. Blazhnov I.V., Magazu S., Maisano G. et al. // Phys. Rev. E. – 2006. – **73**, N 3. – 031(201 – 208).
14. Bulavin L.A., Malomuzh N.P., Shakun K.S. // UJP. – 2005. – **50**. – P. 653 – 658.
15. Анисимов М.А. Критические явления в жидкостях и жидких кристаллах. – М.: Наука, 1987.
16. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. – М.: Наука, 1982.
17. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. Ч. 1. – М.: Наука, 1976.
18. Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, № 1. – С. 54 – 61.
19. Булавин Л.А., Маломуж Н.П., Панкратов К.Н. // Там же. – Прилож. – С. S54 – S64.
20. Chaplin M.F. Water structure and behavior (<http://www.lsbu.ac.uk/water/index.html>).
21. Локотко Т.В., Маломуж Н.П., Захарченко В.Л. // Журн. структур. химии. – 2003. – **44**, № 6. – С. 1085 – 1094.
22. Лисичкин Ю.В., Новиков А.Г., Фомичев Н.К. // Журн. физ. химии. – 1989. – **63**. – С. 833 – 835.
23. Rahman A. // Phys. Rev. A. – 1964. – **136**. – P. 405 – 412; J. Chem. Phys. – 1966. – **45**. – P. 2585 – 2592.
24. van der Hoef M.A., Frenkel D. // Phys. Rev. Lett. – 1991. – **66**. – P. 1591 – 1594.
25. Doster W., Cusack S., Petry W. // Nature. – 1989. – **337**. – P. 754 – 756.
26. Malomuzh N.P., Oleynik A.V., Rudenko O.P., Khlopov A.M. // UJP. – 2007. – **52**. – P. 939 – 945.
27. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. – Л.: Гидрометеиздат, 1975.
28. Наберухин Ю.И., Лучников В.А., Маленков Г.Г., Желиговская Е.А. // Журн. структур. химии. – 1997. – **38**, № 3. – С. 593 – 599.
29. Paschek D., Geiger A.A. // J. Phys. Chem. B. – 1999. – **103**. – P. 4139 – 4146.
30. Malomuzh N.P., Oleynik A.V. // UJP. – 2008. – in press.
31. Слюсарь В.П., Руденко Н.С., Третьяков В.М. // УФЖ. – 1972. – **17**, № 8. – С. 1257 – 1263.
32. Younglove B.A., Hanley H.J.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1986. – **15**, N 4. – P. 1323 – 1337.
33. Batchiski A. // Z. Phys. Chem. – 1913. – **84**. – S. 643 – 706.
34. Bardic V.Yu., Malomuzh N.P., Sysoev V.M. // JML. – 2005. – **120**. – P. 27 – 30.
35. Kataoka Y., Hamada H., Nose S., Yamamoto T.J. // Chem. Phys. – 1982. – **77**. – P. 5699 – 5706.
36. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. Динамика сеток водородных связей в жидкой воде по данным численного эксперимента. (В книге: Метод молекулярной динамики в физической химии. – М.: Наука, 1996. – С. 204 – 233.).
37. Маленков Г.Г. // Журн. структур. химии. – 2006. – **47**, Прилож. – С. S5 – S35.