

*М. Т. МАЛАФАЄВ, О. О. ГАПОНОВА, Т. В. ШКОЛЬНИКОВА*

### ПРО МЕХАНІЗМ ПЛАВЛЕННЯ ЛЬОДУ

На основі теорії ефекту Яна – Теллера (ЕЯТ) запропоновано модель можливого механізму плавлення льоду. Зростання теплоємності льоду поблизу 0 °С у півтора рази, порівняно із законом Дюлонга та Пті, дозволяє припустити, що в ньому відбувається початкове збудження обертальних коливальних мод молекул води. Спочатку відбувається збудження обертальної низькочастотної моди, потім – збудження проміжної обертальної моди. Ефект зв'язаності мод та нестійкості обертальних мод коливань молекули на проміжній обертальній частоті пов'язаний з наявністю зв'язку між усіма низькочастотними та високочастотними обертальними модами молекули через рівняння Ейлера. Тому збудження проміжної частоти у льоду призводить до можливості збудження всіх обертальних коливальних мод, що відбувається в ньому при температурі 0 °С після отримання ним теплоти плавлення. Збудження обертальних коливальних мод веде до появи можливостей складання коливальних мод та їх синхронізації. Зростання амплітуди обертальних коливань, зближення при цьому частот цих двох мод коливань та їх подальша синхронізація призводить до появи обертань атомів водню молекули води навколо осей міжмолекулярних зв'язків, до стійкого вигину водневих зв'язків та їх подальшого ослаблення у воді. Внаслідок цього ослаблення сил зв'язків масо зниження обертальних частот коливань для молекул води та їх локальних зарядів. Внаслідок цього зниження частот, коливання локальних зарядів молекул води стають менш випромінюючими та менш загасаючими. Тому в рідкій фазі води ці обертальні коливальні моди стають новими незатухаючими та незалежними модами коливань її молекул. Поява нових мод коливань у молекул веде до подвоєння теплоємності води порівняно з льодом. Збудження під час плавлення льоду всіх трьох обертальних коливальних мод призводить до появи у нього аномально великої величини теплоти плавлення.

**Ключові слова:** плавлення льоду, ефект Яна – Теллера, коливальні моди, теплоємність.

*N. T. MALAFAYEV, O. O. GAPONOVA, T. V. SHKOLNIKOVA*

### ON THE MECHANISM OF ICE MELTING

Based on the theory of the Jahn-Teller effect (JTE), a model of a possible mechanism of ice melting is proposed. The increase in the heat capacity of ice near 0 °C by 1.5 times, compared with the Dulong and Petit law, suggests that the initial excitation of rotational vibrational modes of water molecules occurs in it. First, the excitation of the rotational low-frequency mode occurs, then the excitation of the intermediate mode. The effect of mode coupling and instability of rotational modes of molecule vibrations at an intermediate rotational frequency is associated with the presence of a connection between all low-frequency and high-frequency rotational modes of the molecule through the Euler equations. Therefore, excitation of the intermediate frequency in ice leads to the possibility of excitation of all rotational vibrational modes, which occurs in it at a temperature of 0 °C after it receives the heat of fusion. Excitation of rotational vibrational modes leads to the emergence of possibilities for the addition of vibrational modes and their synchronization. The increase in the amplitude of rotational oscillations, the convergence of the frequencies of their oscillation modes and their subsequent synchronization leads to the appearance of rotations of hydrogen atoms of a water molecule around their axes of intermolecular bonds, to a stable bending of hydrogen bonds and their subsequent weakening in water. As a result of this weakening of the bond forces, we have a decrease in the rotational frequencies of oscillations for water molecules and their local charges. As a result of this decrease in frequencies, oscillations of local charges of water molecules become less radiating and less damped. Therefore, in the liquid phase of water, these rotational oscillation modes become new undamped independent oscillation modes of its molecules. The appearance of new oscillation modes in molecules leads to a doubling of the heat capacity of water compared to ice. Excitation of all three of its rotational oscillation modes during melting of ice leads to the appearance of an anomalously large value of the heat of fusion.

**Key words:** ice melting, Jahn-Teller effect, oscillation modes, heat capacity.

**Вступ.** Зростання вдвічі теплоємності води порівняно з льодом зумовлене появою великої кількості нових ступенів свободи молекул та їх відповідних коливальних мод у рідкій воді, що призводить до наявності великої кількості аномалій у властивостей води. Однак питання про аномально велику кількість нових ступенів свободи молекул у рідкій воді досі серйозно ніким не розглядалося, і тому потрібен його пильний розгляд, зокрема, їх зміна під час самого процесу плавлення льоду.

**Огляд літератури** Велику теплоємність води нерідко пов'язують із конфігураційною теплоємністю води [1], але вона з погляду фізики не витримує критики, хоча в ній присутні «поперечні» коливання зв'язків, а також деякі інші фізично не загальнозначені деформації. Причому, «поперечні» коливання зв'язків завжди розглядаються як хаотичні та невпорядковані [1;2]. Також теплоємність води часто пов'язують із незалежними коливаннями всіх трьох атомів молекули [2]. Однак всі атоми в молекулі води жорстко зв'язані аж до дуже високих температур, а в інших більш високомолекулярних рідинах такого ефекту не спостерігається. Є багатокomпонентні моделі, що містять навіть не

тільки «лід» та «воду» [3]. Однак вони також не дуже фізичні й не прижилися. Теплоємність води значно велика для поділу її мод коливань стандартно на тільки три трансляційні та три обертальні коливальні моди. При цьому природа обертальних та лібраційних коливань молекул у воді, які спостерігаються в її ІЧ-спектрах [1], та їх роль для величини її теплоємності не розглядаються та не обговорюються.

Розглядаючи механізм плавлення льоду, ми повинні задіяти фундаментальну теорію фазових перетворень – теорію ефекту Яна – Теллера (ЕЯТ) [4], яка розглядає причини нестійкості лінійних зв'язків та конфігурацій атомів та молекул, і головне – вплив коливань атомів та молекул на властивості речовини та фазові перетворення у неї. Тому необхідно розглянути питання: які нові коливальні моди з'являються у льоду при переході його в нову рідку фазу, і як це пов'язано з появою вигинів водневих зв'язків в рідкій воді [5]. У [6] показано, що такими новими модами коливань у воді є обертальні («лібраційні» [1]) коливання молекул, що є кооперативними та ведуть до появи не випадкових [5], а динамічних, коливальних вигинів водневих зв'язків у воді. Поява великої кількості нових

обертальних коливальних мод в рідкій воді веде до зростання вдвічі теплоємності води порівняно з льодом та великого числа аномалій властивостей води, часто максимальних за величиною серед рідин.

Теплоємність у речовині пропорційна числу ступенів свободи її молекул та відповідному їм числу їх коливальних мод. Теплоємності  $C_p$  і  $C_v$  поблизу  $0^\circ\text{C}$  у практично нестисливій воді вважаємо рівними та будемо далі розглядати теплоємність  $C_p$ . Оскільки одному ступеню свободи молекули відповідає при коливаннях одна питома газова стала  $R = 8314/18 = 462$  Дж/(кг К), а число ступенів свободи молекули в рідкій воді аномально велике:  $n = C_p/R = 9$ . Тому потрібен розгляд, як та які нові коливальні моди з'являються у воді під час плавлення льоду. Теплоємність льоду при  $0^\circ\text{C}$  у півтора рази більша, ніж за емпіричним законом Дюлонга та Пті, що дорівнює:  $C_v = C_p = 3R$ , у якому розглядаються лише три трансляційні моди коливань. Для рідкої води теплоємність, при урахуванні нових обертальних коливальних мод, має зрости вдвічі [6], тоді як вона реально та аномально зростає втричі, порівняно з цим законом і вдвічі порівняно з льодом при  $0^\circ\text{C}$  – до  $C_p = 9R$ , що потребує аналізу та пояснення природи цього аномального числа коливальних мод у молекул води та причин цього явища.

**Мета та завдання роботи.** Метою роботи є пояснення на базі теорії ЕЯТ фізичного механізму плавлення льоду і причин появи великої кількості нових коливальних мод у ньому при переході його в рідку фазу. Для цього було поставлено та вирішено такі завдання:

- визначити, які нові явища та особливості з'являються під час плавлення льоду;
- визначити, які нові коливальні моди з'являються у молекул води при переході льоду в нову рідку фазу;
- пояснити механізм того, чому у льоду коливальні обертальні моди були нестійкими та швидко загасаючими, а у воді вони стали стійкими та кооперативними;
- пояснити, чому у льоду аномально велика величина теплоти плавлення.

**Основна частина.** Теплоємність льоду зростає при температурі  $0^\circ\text{C}$  до  $C_p = 4,5R$ . Це можна пояснити наявністю трьох трансляційних мод, а також появою поблизу точки плавлення обертальних мод коливань з вкладом  $1,5R$ . У першу чергу повинна збудитися найнижча за частотою обертальна мода  $\omega_1$ . При цьому збуджуються в першу чергу найслабші міжшарові зв'язки в льоду і, конкретно, атоми водню в цих зв'язках, які далі збуджують всю свою молекулу в гексагональному шарі. Але ці поперечні коливання, швидше за все, будуть для молекул індивідуальними, а не кооперативними, оскільки осі обертання для мод  $\omega_1$  сусідніх молекул звичайно не збігаються, немає умов для синхронізації коливань, сили зв'язків великі та тому ці коливання швидко згасають. Але з іншого боку, ці коливання передаватимуть імпульси сусіднім молекулам, а також вони можуть збуджувати, хоч і слабо інші,

навіть більш високочастотні, обертальні моди коливань цих молекул.

Обертальні частоти молекули води пов'язані з її трьома моментами інерції  $I_i$ , які співвідносяться в ній приблизно як: 1:2:3 [1]. Розглянемо молекулу води та її коливання як деякий фізичний крутильний маятник. Частоти крутильного маятника по осях  $i$  дорівнюють:  $\omega_i = \sqrt{K/I_i}$ , де  $K$  – коефіцієнт жорсткості пружних сил (сил зв'язку), що діють на маятник,  $I_i = \sum m_j l_{ji}^2$  – момент інерції щодо осі  $i$ , де  $l_{ji}$  – відстані мас маятника  $j$  (атомів  $j$  молекули) до однієї з осей її обертання  $i$ . Відношення частот для обертальних частот маятника, як і молекули води, залежить від моментів інерції по осях. Діапазон зміни їх частот дорівнює:  $\omega_{\max}/\omega_{\min} = \omega_3/\omega_1 \approx \sqrt{3} \approx 1,73$  та зміна для проміжної частоти:  $\omega_2/\omega_1 \approx \sqrt{3/2} \approx 1,22$ .

Після частоти  $\omega_1$  поблизу  $0^\circ\text{C}$  має збуджуватися наступна обертальна мода  $\omega_2 \approx 1,22 \omega_1$  (обертальні коливання відбуваються навколо осі  $Z$  молекули [1] – бісектриси кута Н-О-Н молекули), яка є проміжною за моментом інерції та частотою. Про початок її збудження говорить зростання теплоємності льоду додатково на  $0,5R$ . Відповідно до рівнянь Ейлера [7] дана проміжна обертальна мода є нестійкою до зовнішніх збуджень, що призводить до змін напрямку обертання по цій осі через збудження високочастотної моди  $\omega_3$ . Для молекул води ці збудження можуть зумовлюватися наявністю будь-яких мод коливань сусідніх молекул, їх несинхронністю. Але головне: ця проміжна мода коливань забезпечує зв'язок між усіма обертальними модами коливань молекули води. Безумовно, наявність сильних міжмолекулярних сил обмежуватиме зростання цих «загальмованих обертань» [1] на проміжній частоті, але зв'язки між обертальними модами молекули через рівняння Ейлера повинні зберегтися, навіть, для випадку обертальних коливань. Розуміння наявності даної зв'язаності всіх обертальних мод коливань через проміжну моду є найважливішим для розуміння, як процесу плавлення льоду, так і причин існування метастабільної переохолодженої води.

Внаслідок цього зв'язку та отримання теплоти плавлення, при температурі  $0^\circ\text{C}$  у рідкій фазі води відбувається збудження всіх трьох обертальних мод молекул води. Складання двох обертальних мод коливань, за наявності синхронізації їх частот та фаз, може вести до появи обертань атомів водню молекул води навколо осей зв'язку з сусідніми молекулами і до появи стійких вигинів водневих зв'язків у воді. Ці постійні вигини зв'язків супроводжуються значним послабленням величин спрямованих сил зв'язків молекул у воді, що сприяє додатковому зростанню амплітуд коливань та кутів вигинів зв'язків. У стабілізації вигинів зв'язків беруть участь відцентрові сили, що виникають під час обертання атомів водню молекул води навколо осей зв'язків та доцентрові сили самих зв'язків, на тлі ослаблення цих сил зв'язків у воді внаслідок їх вигинів, а також сили відштовхування електронних орбіталей сусідніх молекул вздовж їх загальних осей зв'язків.

Моделювання обертальних коливань за допомогою моделі двочастотного маятника [8] показує, що за малих швидкостей маятник здійснює незалежні по осям двочастотні коливання. Середній кут його відхилення від осі нульовий, хоча при цьому маятник із частотою биття цих частот змінює напрямок обертання навколо своєї осі коливань, а кут його відхилення від осі постійно змінюється від нуля до максимуму. Зі зростанням початкової швидкості маятника його частоти коливань по осях зближуються і, за деякої швидкості і далі, вони стають рівними. Рівності частот також сприятиме наявність великого моменту імпульсу у маятника щодо осі обертання. В результаті синхронізації частот та їх фаз з'являються еліпсоподібні коливання – обертання маятника в одному напрямку навколо осі та майже постійний ненульовий середній кут його відхилення від осі коливань. Потенційна енергія маятника за таких коливань помітно зменшується, а його кінетична енергія постійно велика.

Для випадку молекули води такий перехід від її незалежних коливань по осях до еліпсоподібних, зі стрибком зміни величини середнього кута вигину зв'язку, унаслідок появи нових і стійких обертальних коливань молекул, означає фазовий перехід із твердого стану – льоду в новий рідкий стан.

При цьому, згідно з теорією ЕЯТ [4], зміниться також вид потенціалу взаємодії. Якщо раніше у льоду мінімум потенціалу був на осі зв'язку, то тепер він зміниться і спостерігатиметься при середньому куті вигину зв'язку. Це означає, що навколо його осі зв'язку в новому рідкому стані з'явився круговий жолоб потенціалу, типу «самбреро», в якому далі відбуватимуться коливання молекули води, і в якому також повинні з'явитися і нові три моди коливань молекули у жолобі цього потенціалу, які впливають з аномальної величини теплоємності води [9].

Швидкість атома водню при його обертанні навколо осі зв'язку повинна відповідати його тепловій швидкості, а його радіус обертання – куту вигину зв'язку. Внаслідок досить великих радіусу обертання та кута вигину зв'язку для легкого атома водню, отримаємо зменшення міжмолекулярних відстаней у воді, що веде до аномального зростання густини води, порівняно з льодом. Швидке зростання кута вигину зв'язку поблизу точки плавлення льоду веде до появи максимуму густини у води при 4 °С. Найважливішими фізичними наслідками появи цих великих вигинів зв'язків у молекул води є перехід її у рідкий стан та зміни як величини, так і появи зовсім нового типу та вигляду потенціалу взаємодії молекул у рідкій воді [4; 9].

Ослаблення сил зв'язків внаслідок їх вигинів призводить до зниження частот обертальних коливань молекул. Це веде до більшої стабільності їх амплітуд внаслідок зменшення втрат енергії на електромагнітне випромінювання від коливань великих локальних зарядів молекул води, що пропорційне четвертому ступеню частоти коливань  $\omega^4$  [10]. Більш високочастотне та інтенсивне електромагнітне випромінювання від коливань локальних зарядів молекул води у льоду призводить до швидкої релаксації цих обертальних коливань. Для

більш низькочастотних обертальних коливань молекул у воді, ці коливання не можуть повністю релаксувати між періодичними актами їх збуджень, як внаслідок зниження частоти, так і через зростання числа їх збуджень у воді й тому ці коливання в рідкій воді зберігаються і стають стійкими у часі.

Тому можна дійти до висновку, що вище температури 0 °С середні амплітуди коливань і кути вигинів зв'язків у рідкій воді стають значними. Вони досягають такої величини, що ослаблення сил зв'язку стає достатнім для зниження частоти коливань настільки, що ці коливання в рідкій воді перестають повністю релаксувати і обертальні коливання молекул стають у ній стійкими та кооперативними у її новій фазі стану. Для того щоб таке збудження стало не локальним, а загальним і кооперативним, треба надати льоду додаткову енергію, як теплоту плавлення, для збудження в ньому всіх трьох обертальних мод коливань його молекул.

Зростання найвищої обертальної частоти  $\omega_3$  для молекули води щодо проміжної становитиме  $\omega_3 \approx \sqrt{2} \omega_2 \approx 1,41 \omega_2$ , що досить добре узгоджується із зниженням цієї частоти під час плавлення. Зниження лібраційних частот при плавленні становить приблизно 1,4 рази [1]. Це говорить про послаблення сил зв'язків у воді під час плавлення в  $1,4^2 \approx 2$  рази, а випромінювання від коливань локальних зарядів молекул води через зменшення її частоти в  $1,4^4 \approx 4$  рази. Після плавлення льоду всі його обертальні моди молекули стають зв'язаними та стійкими у часі, а тому і новими кооперативними модами коливань молекул води у її новій рідкій фазі.

З погляду квантової механіки для молекул, які можуть дифундувати через потенційний бар'єр, має спостерігатися безперервний енергетичний спектр [11]. Це веде до можливості моделювання коливань молекул за законами класики, що бачимо у роботах [8–9, 12–13]. Однак випромінювання та поглинання квантів повинні працювати в рамках квантової механіки, що під час моделювання звичайно не відбувається та не враховується.

Маємо також квантовомеханічні обмеження для випромінювання. Так енергія кванта для обертальної частоти виявляється помітно більшою за теплову енергію однієї коливальної моди ( $h\nu > k_B T$ ). При поглинанні кванта проміжної обертальної частоти він, внаслідок зв'язку мод, зможе збуджуватися решта обертальних частот молекули, хоча для інших частот це безпосередньо, без збудження проміжної обертальної частоти, мабуть неможливо. Однак при випромінюванні квантів виникають проблеми – їх енергії великі, порівняно з тепловою енергією однієї моди коливань молекули, зворотний процес перетворення енергії трьох або більше обертальних частот в квант для однієї молекули, швидше за все, малоімовірний. Очевидно, що тут можлива релаксація збудження через процес колективізації та синхронізації коливань низки сусідніх молекул. Це говорить про необхідність урахування статистичної ймовірності акта такого випромінювання. Так як це випромінювання відбувається при коливаннях декількох молекул і забирає велику енергію, це повністю знищить таке збудження молекули у льоду.

Все це вимагає розробки теоретичної, мабуть квантовомеханічної, моделі релаксації обертальних коливань молекул у льоду та у воді, оскільки даний механізм релаксації в рамках випромінювання локальних зарядів молекул, що коливаються, до кінця не зрозумілий та суперечливий.

Для реалізації збудження всіх трьох мод обертальних коливань молекул у льоду під час плавлення потрібна додаткова енергія – теплота плавлення. При цьому випадкове збудження молекул в льоду його високочастотних мод  $\omega_3$  і  $\omega_2$  супроводжуватиметься швидкою релаксацією цих коливань. Хоча лід вище температури  $0^\circ\text{C}$  не може існувати у твердій фазі, але він перейде в рідку фазу лише після отримання теплоти плавлення, збудження при цьому трьох обертальних мод коливань всіх молекул, подальшої синхронізації мод і появи значного та стійкого вигину кутів зв'язків у молекул. Також відзначимо, що є необхідними взаємозв'язок та взаємопідтримка коливань сусідніх молекул у деякому мінімальному об'ємі поблизу зовнішніх стінок, щоб ці обертальні коливання молекул води могли стати спільними та незатухаючими.

Вважаючи, що теплота плавлення льоду веде до зростання числа ступенів свободи молекул води, знайдемо їхнє число. З  $Q_{nl} = n R T_{nl}$ , знайдемо це число:  $n = Q_{nl} / R T_{nl} = 332000 / 462 / 273 = 2,63$ . Ця величина близька до трьох, тобто теплота плавлення йде на збудження трьох ступенів свободи обертальних коливань молекул води. Нестача в  $0,37$  одиниць ступенів свободи говорить про наявність прихованої теплоти плавлення льоду та її одержання нижче температури  $0^\circ\text{C}$  під час зростання його теплоємності на  $\Delta C_p = 1,5R$  для часткового збудження обертальних коливань. Збудження у воді всіх трьох обертальних мод коливань молекули води веде до витрати повної теплоти плавлення  $Q_{nl0} = 3RT_{nl} = 3 * 462 * 273 = 378$  кДж / кг, що близько до величини теплоти плавлення льоду  $Q_{nl} = 332$  кДж / кг. Їхня різниця – це прихована теплота плавлення  $Q_{nl}'$ . Мала величина цієї теплоти, при значному зростанні теплоємності на  $\Delta C_p$ , говорить про наявність у льоду механізму швидкої релаксації обертальних коливань навіть для низькочастотної моди, а тим більш, для високочастотних мод. Розмір цієї прихованої частини теплоти плавлення становить  $Q_{nl}' \approx Q_{nl0} / 8 \approx Q_{nl} / 7$ .

Під час поступового охолодження води нижче  $0^\circ\text{C}$  амплітуди всіх її коливань будуть поступово зменшуватимуться. Проте внаслідок колективізації обертальних коливань молекул, механічної зв'язаності мод коливань у молекулі через проміжну моду [7] вони підтримуватимуть одне одного, та якщо обертальні коливання не зможуть загасати повністю, то ми отримаємо метастабільну фазу – переохоложену воду [14]. Ця вода може невпорядковано застигнути у вигляді аморфного льоду поблизу температури  $230$  К. Лише при появі зародків нової фази – кристалів льоду або за наявності будь-яких включень, з потрібними міжатомними відстанями та обов'язковою можливістю релаксації обертальних мод коливань, стає можливим виморожування обертальних коливань молекул води та перехід її у тверду фазу та

нижчий енергетичний стан. При цьому процесі є обов'язковим повне загасання обертальних коливань молекул води та відведення їх енергії у вигляді теплоти плавлення.

У роботі [6] для процесу кристалізації води розглянуто, як критична величина при  $0^\circ\text{C}$ , величина ступеня зв'язаності молекул, що дорівнює відношенню енергії активації течії до внутрішньої теплоти пароутворення  $E_a / r' = 0,5$ , з можливістю течії при можливості розриву половини або більшої частки зв'язків молекул від повної величини енергії їх зв'язків, що дорівнює величині внутрішньої теплоти пароутворення  $r'$ . Зростання теплоємності льоду до  $4,5R$  також можна розглядати як критичну величину для процесу збудження при його плавленні половини з обертальних мод коливань молекули води. Очевидно, можна вважати аналогічною критичною величиною для процесу його плавлення й відношення теплоємностей льоду та води при  $0^\circ\text{C}$ :  $C_p(\text{лід})/C_p(\text{вода}) = 0,5$ , а також зростання прихованої частини теплоти плавлення у льоду до його повної величини, що дорівнює  $Q_{nl}' \approx Q_{nl} / 7$ .

Властивості води в нанопорах очікуються близькими до властивостей «зв'язаної» води – малорухливої та з малою теплоємністю. У [15] встановлено, що теплоємність води в нанопорах розміром  $1...2$  нм навіть для температури вище  $0^\circ\text{C}$  відповідає закону Дюлонга і Пті та дорівнює  $C_p \approx 3R$  і втричі менша, ніж у звичайної об'ємної води. У таких нанопорах два моношару молекул води мають товщину близько  $0,5$  нм, що близько до радіусу нанопори. Перший поверхневий моношар води сильно взаємодіє з навколишніми стінками або макромолекулами, що утворюють пори, і обертальні коливання молекул води в ньому повністю пригнічені їх швидкою релаксацією біля зовнішніх стінок. А цей шар сам пригнічує обертальні коливання у другому і навіть наступних моношарах молекул води. Це підтверджує міркування в рамках теорії ЕЯТ [4;16] про те, що при наявності слабких взаємозв'язків в молекул – у нанопорах та у «зв'язаній» воді, часто спостерігаються лише трансляційні коливання молекул і часто повністю пригнічені обертальні коливання молекул [15;16].

Таким чином, застосування теорії ЕЯТ [4], її динамічного випадку для розгляду збудження обертальних мод коливань молекул води при плавленні льоду разом з результатами моделювання лібраційних коливань за допомогою моделі двочастотного маятника [8, 9] дозволяє прояснити механізм процесу його плавлення, його динаміку та низку особливостей цього процесу.

### Висновки

1. Швидке зростання теплоємності льоду поблизу  $0^\circ\text{C}$  свідчить про початок збудження обертальних коливань молекул води. Критичною величиною для процесу плавлення при  $0^\circ\text{C}$  можна вважати зростання його теплоємності до  $C_p = 4,5R$  або зростання відношення до  $C_p(\text{лід})/C_p(\text{вода}) = 0,5$ .

2. Збудження проміжної обертальної частоти коливань молекули води веде до реалізації зв'язку між усіма обертальними модами молекули через рівняння Ейлера. Це стимулює їх загальне збудження

та плавлення льоду, що відбувається після отримання теплоти плавлення.

3. Збудження оберталих мод коливань молекул веде до їхнього складання і синхронізації, що веде до появи обертань атомів водню молекул навколо осей зв'язків та постійних вигинів водневих зв'язків. При температурі 0 °C амплітуди вигинів зв'язку молекул досягають такої величини, що ослаблення зв'язків та зниження частот коливань

стають достатніми, щоб ці коливання у воді стали новими кооперативними модами.

4. Висока величина теплоти плавлення льоду при його переході в рідку фазу обумовлена необхідністю збудження всіх трьох оберталих мод коливань молекул води, хоча частина від теплоти плавлення (прихована частина теплоти плавлення  $Q_{пл}' \approx Q_{пл} / 7$ ) отримана ним ще в стані льоду.

#### Список літератури

1. Эйзенберг Д., Кауцман В. *Структура і властивості води* / пер. с англ. – Л.: Гидрометеоздат, 1975. 280 с.
2. Зацепина, Г. Н. *Фізичні властивості і структура води* – 2-ге вид. – М.: МГУ, 1987. – 171 с.
3. Мазно Н. *Наука о льде* / пер. с яп. – М.: Мир, 1988. – 231 с.
4. Берсукер И. Б. *Эффект Яна – Теллера и виброннi взаємодії в сучасній хімії*. – пер. с англ. – М.: Наука, 1987, 344 с.
5. Popl J.A. Proc. Roy. Soc. London, 1951. V. A 205, 163.
6. Малафаев Н.Т. О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде / Східноєвропейський журнал передових технологій. – Харків, 2011. Т. 52, №4/8, С. 48–58. Режим доступа: <http://journals.uran.ua/ejet/article/view/1465/1363>.
7. Сивухин Д.В. Загальний курс фізики. *Т.І. Механіка* — М., 1979, 457 с.
8. Малафаев Н. Т., Погожих Н. И. Моделирование вращательных колебаний молекул воды / Східноєвропейський журнал передових технологій – Харків, 2015. 2/5 (74). С. 27-35. <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2015.40569>
9. Малафаев М. Т., Гапонова О.О. Моделирование колебаний молекул воды з допомогою моделі двохчастотного маятника в Ян - Теллерівському потенціалі / Інтегровані технології та енергозбереження, Харків, 2023, №2, С. 25-44. <https://doi.org/10.20998/2078-5364.2023.2.03>
10. Крауфорд Ф. *Волны*. (Берклевский курс физики. Том 3) / пер. с англ. – М.: Наука, 1976, 528 с.
11. Вихман Э. *Квантовая физика*. (Берклевский курс физики. Том 4) – пер. с англ. – М.: Наука, 1977, 416 с.
12. Основи фізики води / В.Я. Антонченко, А.С. Давидов, В.В. Ільїн. – Київ: Наук. Думка, 1991. – 672 с.
13. Маленков Г.Г. Структура і динаміка рідкої води // Журнал структурної хімії. — 2006. — Т. 47. — С. 5–35.
14. Вода и водні розчини при температурах нижче 0 °C / К.А. Анджел и др. – пер. с англ. – Київ: Наук. Думка, 1985. – 388 с.
15. Mallamace, F., Corsaro C., Fazio E., Mallamace D. et al. Specific Heat and Transport Functions of Water / *Int J Mol Sci*. 2020 Jan; 21(2): 622. Published online 2020 Jan 17. <https://doi.org/10.3390/ijms21020622>
16. Іштван Е. А., Малафаев Н. Т., Погожих Н. И. Особливості оберталих мод коливань молекул у вільному та пов'язаному станах. / Східноєвропейський журнал передових технологій – Харків, 2013. №5/6(65), С.11-15.

#### References (transliterated)

1. Eisenberg, D., Kauzmann, W. (2005). *The structure and properties of water*. Oxford University press, 308.

#### Відомості про авторів / About the Authors

**Малафаєв Микола Тимофійович (Malafayev Nikolay)** кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізико-математичних та інженерно-технічних дисциплін, Харківський державний університет харчування та торгівлі, м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1829-089X>, e-mail: [mnt949@gmail.com](mailto:mnt949@gmail.com)

**Гапонова Олена Олександрівна (Gaponova Olena)** кандидат технічних наук, доцент кафедри інтегрованих технологій, процесів та апаратів, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8695-251X>, e-mail: [gaponova.czn@gmail.com](mailto:gaponova.czn@gmail.com)

**Школьнікова Тетяна Василівна (Shkolnikova Tetiana)** кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3803-4156>, e-mail: [shktv192@gmail.com](mailto:shktv192@gmail.com)