

УДК 548.52

**ДИНАМИКА СЕТКИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ  
И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
СРЕДАХ**

*В. Н. Чередов, Л. А. Куратова*

Предложен новый подход к исследованию молекулярной структуры жидкой и твердой фазы вещества — модель мерцающих связей. Данный подход основывается на развитии модели тепловых колебаний атомов (молекул) вещества и их влиянии на динамику молекулярной структуры и структуру сетки межмолекулярных связей твердой и жидкой фаз вещества.

Выявлена температурная зависимость динамики свойств сетки межмолекулярных связей твердой и жидкой фаз вещества, а также динамики свойств указанной сетки связей в фазовых переходах первого рода «твердое тело — жидкость» и «жидкость — газ». На основе построенной модели изучена динамика структуры  $H_2O$  и ее фазовых переходов.

*Ключевые слова:* межмолекулярные связи, фазовые переходы, кристаллизация, структура решетки.

**1. Введение**

Исследования организации вещества в молекулярные (атомные) структуры неизменно находятся в центре внимания физиков и химиков. В последнее время особое значение данные исследования получили в связи с повышенным вниманием науки к наноструктурам. В последние годы развитие получили оригинальные модели процессов организации вещества на наноуровне, которые используются для решения широкого круга физических проблем.

В данной работе в развитие теории самоорганизации вещества на наноуровне предлагается модель мерцающих связей для исследования

структуры межмолекулярных связей кристаллической и жидкой фаз вещества, фазовых переходов 1-го рода. Данная модель существенно расширяет наши возможности анализа фазовых переходов, понимания природы и структуры конденсированного состояния вещества.

## 2. Модель мерцающих связей

Рассмотрим однородный участок твердой или жидкой фазы в гипотетическом состоянии, когда все связи между молекулами (атомами) являются устойчивыми. Пусть данный участок вещества получает некоторый небольшой объем тепла  $\Delta Q$ . Тогда внутренняя энергия молекул увеличивается на такую же величину  $\Delta E_i = \Delta Q$ . Вполне естественно, что увеличение внутренней энергии молекул может привести к разрыву некоторых межмолекулярных связей.

Природа разрыва связей между молекулами (атомами) зависит от типа этих связей. В общем виде разрыв связи можно представить как временное перераспределение электронной плотности у атомов, образующих молекулы и участвующих в связи, в состояние отсутствия связи. Например, для водородной и вандерваальсовой связи разрыв связи между молекулами означает временное изменение электронной плотности, при котором одна из молекул, участвующих в связи, теряет на время дипольные свойства [1].

Может реализоваться ситуация, когда часть связей между молекулами в структуре вещества находится в устойчивом состоянии, а часть времени в разорванном состоянии. Если вещество находится в состоянии с постоянной температурой и давлением, т. е. с одинаковой суммарной внутренней энергией молекул, то часть межмолекулярных связей всегда находится в разорванном состоянии. Разорванные связи восстанавливаются, переходят в устойчивое состояние, а другие устойчивые связи в это же время рвутся. Происходит как бы «мерцание» или «осцилляция» разрывов связей внутри объема вещества.

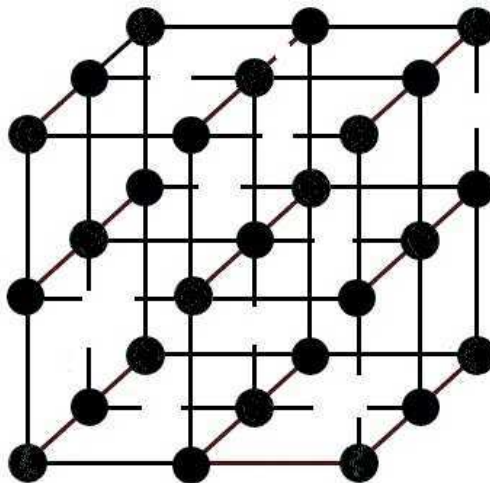
Применяя принцип однородности пространства, приходим к понятию мерцающей связи. Распределение разорванных связей в пространстве и во времени должно быть равномерным. То есть каждая межмолекулярная связь во всем объеме вещества должна мерцать, время от времени разрываться и потом опять возникать.

При дальнейшем увеличении внутренней энергии молекул происходит увеличение количества разорванных связей молекулы  $H$  и, соответственно, уменьшение количества устойчивых связей молекулы  $F$  ( $F + H = K_m$ , где  $K_m$  — координационное число молекулы). То есть суммарная внутренняя энергия молекул и температура вещества определяются в данной модели количеством устойчивых межмолекулярных

связей молекулы вещества.

Разрыв связи, который произошел в одном месте решетки, прекращается, связь восстанавливается, и одновременно происходит разрыв связи в другом месте решетки, и т. д. Конкретная межмолекулярная связь находится в двух состояниях. Часть времени  $\tau_f$  межмолекулярная связь устойчива, а часть времени  $\tau_g$  неустойчива или разорвана, при этом время мерцания связи  $\tau_m = \tau_f + \tau_g$ . В данной формулировке все межмолекулярные связи мерцающие и все реально существующие, т. е. в идеале их количество в конкретный момент времени определяется эмпирическим путем. Тем не менее, внутренняя энергия вещества в конкретный момент времени определяется исключительно количеством устойчивых связей  $F = K_m \tau_f / \tau_m$  или в силу однородности вещества количеством устойчивых связей одной молекулы  $H = K_m \tau_g / \tau_m$ , где  $N_m$  — общее количество связей вещества,  $K_m$  — количество связей одной молекулы вещества.

Рассмотрим ряд условий и обстоятельств, характеризующих модель мерцающих связей. Во-первых, термодинамическое состояние вещества определяется в каждый момент времени исключительно соотношением количества устойчивых и разорванных связей между молекулами (атомами). Данное условие исключает рассмотрение случаев, при которых другие факторы могут изменять термодинамическое состояние вещества.



**Рис. 1.** Мгновенная структура твердого тела с простой кубической кристаллической решеткой с мерцающими связями (разорванные связи показаны разорванной линией)

Во-вторых, в течение какого времени количество и, соответственно, доля разорванных связей в общей доле межмолекулярных связей в одном термодинамическом состоянии сохраняется? В данном представлении термодинамическое состояние твердого тела или внутренняя энергия тела определяется мгновенным «снимком» всех связей структуры: разорванных и устойчивых (рис. 1). В каждый последующий момент времени мгновенная структура вещества будет постоянно меняться.

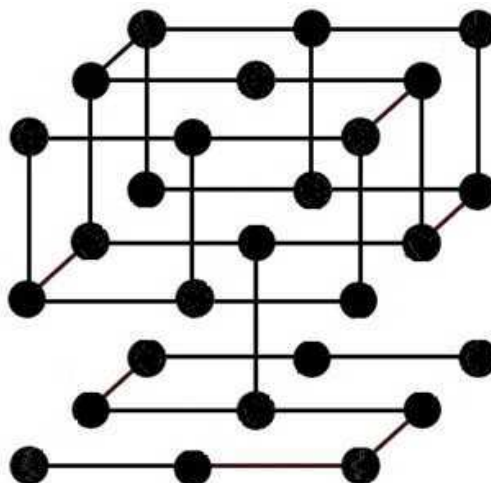
В-третьих, связи между молекулами (атомами), как устойчивые, так и разорванные, распределены по всему объему вещества равномерно. Данное условие ограничивает исследуемые объекты модели мерцающих (осциллирующих) связей. Фактически в данной модели рассматриваются объекты вещества, весь объем которых находится в одном термодинамическом состоянии, исключая неоднородности как самого вещества, так и его состояния. Другими словами, если весь объект нагревается (или охлаждается), то нагреваются (или охлаждаются) одинаково все части объекта. Если объект переходит из одной фазы вещества в другую, то каждая его часть одновременно переходит из той же фазы в другую. Это ограничивает объекты рассмотрения до участков одной фазы при фазовых переходах или до размеров толщины границы фазового перехода (фронта кристаллизации), т. е. до наноразмеров.

В-четвертых, на поверхности твердой и жидкой фазы вещества количество разорванных связей молекул много больше, чем в объеме вещества. Соответственно, количество устойчивых связей молекул в поверхностном слое вещества меньше, чем у молекул объема. Это приводит к различию термодинамических свойств вещества на поверхности и в объеме. В частности, температура плавления тонких пленок должна быть меньше, чем в объеме вещества. Твердое тело должно начинать плавиться на своей поверхности.

В-пятых, в твердом агрегатном состоянии вещества в среднем молекулы (атом) имеют не менее 3-х устойчивых межмолекулярных связей. В противном случае происходит фазовый переход из твердого агрегатного состояния вещества в жидкое и наоборот. В общем случае, обратное утверждение неверно. Учитывая, что равновесное (без учета тепловых колебаний) положение молекул в твердом теле (кристалле) устойчиво, следует предположить, что количество устойчивых межмолекулярных связей одной молекулы в твердом теле должно быть в среднем не менее 3-х. Так как в трехмерном пространстве существует три поступательные степени свободы, то 3-х неразорванных межмолекулярных связей для одной молекулы вполне достаточно для ее устойчивого положения в структуре твердого тела и сохранения структурой устойчивой решетки.

Таким образом, ограничение снизу на среднее количество устойчивых связей молекул твердой фазы вещества:  $F \geq 3$ .

Для наглядности рассмотрим решетку твердого тела с однородной структурой в форме прямоугольного параллелепипеда с количеством связей у молекулы  $k$ ,  $l$ ,  $m$  по 3-м пространственным осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Общее количество межмолекулярных связей  $N = 3 * k * l * m$ . На рис. 2 представлен граф устойчивых связей, являющийся гипотетическим состоянием решетки твердого тела, при котором количество межмолекулярных связей у каждой молекулы равно 3-м. У молекул, количество связей которых меньше 3-х, отсутствующие связи не изображены, так как они соединяют данные молекулы с молекулами за пределами данного участка вещества. Подчеркнем, что данное состояние решетки нам необходимо исключительно для наглядности и представляет собой один из практически бесконечного множества вариантов пространственной решетки распределения устойчивых связей.

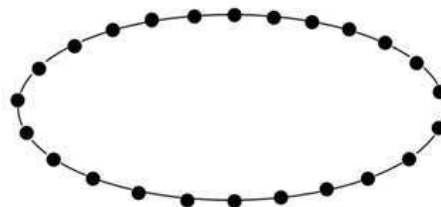


**Рис. 2.** Граф одномоментных устойчивых связей в простой кубической решетке твердого тела (размерами  $k * l * m$ ), у которого каждая молекула имеет 3 межмолекулярные связи (изображены только устойчивые связи)

В-шестых, в жидком агрегатном состоянии вещества в среднем молекулы (атомы) имеют не менее 2-х устойчивых межмолекулярных связей:  $F \geq 2$ . В случае снижения количества устойчивых межмолекулярных связей до меньшего числа происходит фазовый переход из жидкого агрегатного состояния вещества в газообразное и наоборот.

На рис. 3 представлено гипотетическое состояние решетки жидкой

фазы, при котором количество межмолекулярных связей у каждой молекулы равно 2-м. Фактически получилась замкнутая одномерная цепочка молекул. Подчеркнем, что данное состояние решетки нам необходимо исключительно для наглядности и оно реально невозможно в связи с необходимостью соблюдения принципа однородности пространства, а также в данном случае и в связи с невозможностью данного состояния из-за эффекта поверхностного натяжения жидкости. Тем не менее, при перераспределении устойчивых межмолекулярных связей однородно по всей трехмерной структуре общее их количество не изменится, а вышеперечисленные соображения удовлетворяются (см. рис.).



**Рис. 3.** Гипотетическое трансформированное состояние решетки жидкой фазы вещества, у которого каждая молекула имеет две устойчивые межмолекулярные связи (изображены только устойчивые связи)

В зависимости от того, сколько связей молекулы в данный момент времени находится в устойчивом или в разорванном состоянии, молекула занимает более или менее возбужденное равновесное состояние (положение в структуре), характеризующееся, соответственно, большим или меньшим значением внутренней энергии молекулы. При этом под воздействием оставшихся связей молекул-соседей сама молекула немного смещается в пространстве. При восстановлении связи, т. е. при приобретении связью устойчивого характера, молекула опять занимает свое исходное пространственное положение и переходит в исходное менее возбужденное состояние с меньшей энергией.

То же самое происходит при «мерцании» всех остальных связей данной молекулы. При этом следует учитывать, что молекулы, с которыми выбранная молекула имеет связи, сами по себе также колеблются около положения равновесия при «мерцании» своих связей. Это придает колебаниям молекулы хаотический характер со степенями свободы, соответствующими степеням свободы тепловых колебаний.

Описанный механизм колебания молекул и является в модели мер-

цающих связей основным механизмом теплового колебания. При этом в данной модели первично не тепловое колебание молекул вещества, а «мерцание» связей молекул вещества. Модель мерцающих связей дает дополнительные возможности компьютерного моделирования динамики теплового колебания молекул вещества.

Осцилляция связей молекул жидкой и твердой фазы вещества имеет тепловую природу и определяется температурой вещества. В связи с этим мы предполагаем, что количество мерцающих связей в разорванном состоянии в общем количестве связей постоянно и определяется прежде всего температурой  $T$  и, соответственно, внутренней энергией молекулы  $E_i$ . Чем больше  $T$ , тем больше  $H$  и тем меньше  $F$ .

Молекулам вещества, находящегося при  $T = 0$  K, чтобы освободиться от межмолекулярных связей, необходимо придать энергию, называемую энергией сублимации  $E_s$  и равную:

$$E_s = \frac{i}{2} k_B T_b + \Delta Q_m + \Delta Q_b = K_m \frac{E_m}{2}, \quad (1)$$

где  $i$  — число степеней свободы сублимированной молекулы,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T_b$  — температура кипения,  $\Delta Q_m$  — теплота плавления из расчета на одну молекулу,  $\Delta Q_b$  — теплота парообразования из расчета на одну молекулу,  $K_m$  — координационное число молекулы в твердой фазе,  $E_m$  — энергия разрыва одной связи при  $T = 0$  K.

Формула (1) показывает, какую энергию вещество в твердой фазе при абсолютном нуле температуры должно получить, чтобы все молекулы стали свободными и молекула из твердой фазы перешла в газообразную, т. е. стала свободна от межмолекулярных связей. Данная энергия сублимации равняется энергии связи молекулы при нулевой температуре. Деление на 2 в правой части формулы (1) возникает вследствие того, что разрыв одной связи относится сразу к двум молекулам. По формуле (1) можно рассчитать энергию разрыва одной связи молекулы.

Энергия связи молекулы  $E_b = F E_m = (K_m - H) E_m$  будет определяться формулой:

$$E_b = F \frac{E_m}{2} = E_s - E_i = K_m \frac{E_m}{2} - E_i. \quad (2)$$

Для твердой фазы внутренняя энергия молекул определяется энергией их тепловых колебаний (энергией образования и динамики дефектов кристаллической решетки [2] пренебрегаем, так как она значительно меньше последней).

Как уже отмечалось ранее, мерцание межмолекулярных связей приводит к тепловым колебаниям молекул, а последние описываются в

термодинамике моделями Дюлонга и Пти, моделью Эйнштейна и самой близкой к реальности моделью Дебая [3]. Поэтому для определения энергии связи молекул в условиях мерцания межмолекулярных связей, которая равна в модели мерцающих связей энергии тепловых колебаний молекул, используем модель Дебая [3].

Тогда энергия связи молекул твердой фазы определяется следующими формулами:

$$E_b = F^{sp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (3)$$

где  $F^{sp}$  — количество устойчивых связей молекулы в твердой фазе при температуре  $T$ ,  $\Theta_D$  — температура Дебая.

При температуре плавления  $T = T_m$  формула (3) позволяет рассчитать количество устойчивых связей молекулы в твердой фазе при температуре плавления  $F_m^{sp}$  из выражения для энергии связи:

$$E_b = F_m^{sp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T_m \left( \frac{T_m}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \quad (4)$$

где  $F_m^{sp}$  — количество устойчивых связей молекулы в твердой фазе при температуре плавления  $T = T_m$ .

Подставляя в формулу (4) константы и известные данные, получаем количество устойчивых связей молекулы в твердой фазе при температуре плавления  $F_m^{sp}$ . При температуре плавления в твердой фазе у молекулы имеется  $F_m^{sp}$  устойчивых связей, а значит,  $K_m - F_m^{sp}$  связей разорвано.

В жидкой фазе при температуре плавления (кристаллизации) необходимо вычесть из выражения энергии связи в формуле (4) теплоту плавления, приведенную на одну молекулу. Соответственно, получаем выражение для количества устойчивых связей молекулы в жидкой фазе при температуре плавления  $F_m^{lp}$ :

$$E_b = F_m^{lp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - 9k_B T_m \left( \frac{T_m}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T_m} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} - \Delta Q_m, \quad (5)$$

где  $F_m^{lp}$  — количество устойчивых связей молекулы в жидкой фазе при температуре плавления  $T = T_m$ .

Для газообразной фазы необходимо учесть теплоту парообразования, приведенную на одну молекулу. Для этого подставим формулу (1)



в формулу (2). Получаем формулу энергии связи молекулы газообразной фазы при температуре кипения  $T = T_b$ :

$$E_b = F_b^{gp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - \frac{i}{2} k_B T_b - \Delta Q_m - \Delta Q_b = 0, \quad (6)$$

где  $F_b^{gp}$  — количество устойчивых связей молекулы в газообразной фазе при температуре кипения  $T = T_b$  ( $F_b^{gp} = 0$ ).

В жидкой фазе при температуре кипения:

$$E_b = F_b^{lp} \frac{E_m}{2} = K_m \frac{E_m}{2} - \frac{i}{2} k_B T_b - \Delta Q_m = \Delta Q_b, \quad (7)$$

где  $F_b^{lp}$  — количество устойчивых связей молекулы в жидкой фазе при температуре кипения  $T = T_b$ .

В жидкой фазе для  $T_m < T < T_b$  количество устойчивых связей молекулы меняется в следующем диапазоне  $F_b^{lp} < F^{lp} < F_m^{lp}$ , причем при увеличении температуры количество связей падает. Так как в термодинамике на сегодняшний день отсутствует полноценная модель внутренней энергии молекул жидкости, поэтому аппроксимируем функцию внутренней энергии жидкой фазы от температуры линейной зависимостью, тем более что в реальных жидкостях, например воде, она близка к линейной. Тогда для количества устойчивых связей молекулы получим следующую формулу:

$$E_b = F^{lp} \frac{E_m}{2} = \frac{E_m}{2} \left( F_m^{lp} - \frac{T - T_m}{\Delta \Theta_{ch}^{lp}} \right), \quad (8)$$

где  $F^{lp}$  — количество устойчивых связей молекулы в жидкой фазе при температуре  $T_m < T < T_b$ ,  $\Delta \Theta_{ch}^{lp}$  — величина характеристической разности температур жидкой фазы вещества  $(T_m + \Delta \Theta_{ch}^{lp}) - T_m$ .

В формуле (8) вводится величина характеристической разности температур жидкой фазы вещества, которая определяется по следующему соотношению:

$$\Delta \Theta_{ch}^{lp} = \frac{T_b - T_m}{F_m^{lp} - F_m^{gp}}. \quad (9)$$

Характеристическая разность температур жидкой фазы вещества  $\Delta \Theta_{ch}^{lp}$  является разностью температур, при увеличении на которую температуры жидкости от температуры плавления, должна разорваться дополнительно ровно одна межмолекулярная связь молекулы. Данная характеристическая разность температур также вводится в настоящей работе и является уникальным параметром для каждого вещества.

В газообразной фазе количество среднее устойчивых связей молекулы можно считать равным нулю  $F^{gp} = 0$ .

Сводя воедино все участки количества устойчивых связей молекулы  $F$  воедино, т. е. формулы (3) и (8), получаем:

$$F = \begin{cases} F^{sp} = K_m - 9 \frac{2}{E_m} k_B T \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1}, \\ \text{при } 0 \leq T \leq T_m \text{ (твердая фаза);} \\ F^{lp} = F_m^{lp} - \frac{T - T_m}{\Delta \Theta_{ch}^{lp}}, \\ \text{при } T_m \leq T \leq T_b \text{ (жидкая фаза);} \\ F^{gp} = 0, \\ \text{при } T \leq T_b \text{ (газообразная фаза).} \end{cases} \quad (10)$$

Для удобства и наглядности введем два показателя: долю устойчивых связей молекул  $f = F/K_m$  и долю разорванных связей молекул  $h = H/K_m$ . Координационное число соответствует координационному числу молекул в соответствующей фазе, т. е. для молекул твердой фазы  $K_m$ , в жидкой фазе  $K_m^{lp}$  (может быть как больше, так и меньше  $K_m$ ), в газообразной фазе  $K_m^{gp} = 0$ . Область изменения показателей  $f$  и  $h$  определена от 0 до 1. При этом всегда  $f + h = 1$ .

### 3. Структура воды в модели мерцающих связей

Отобразим полученные выше результаты на графике температурной зависимости показателей  $F$  из сводной формулы 10 для  $H_2O$  (рис. 4).

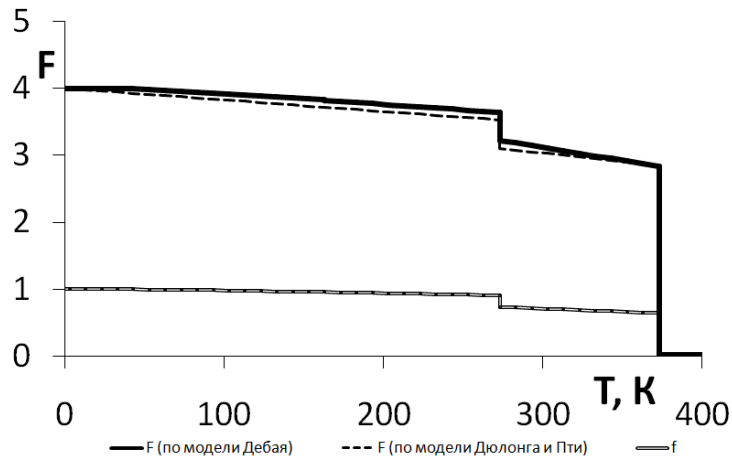


Рис. 4. Фазовые переходы и температурная зависимость количества и доли устойчивых связей молекулы в решетке  $H_2O$

Данные по воде брались из работ [4–6]. Расчеты по формулам 4, 5, 7 дают для воды следующие значения количества устойчивых связей для льда при температуре плавления  $F_m^{sp} = 3,64$ . При температуре плавления во льду у молекулы имеется 3,64 устойчивых связей, а значит, 0,36 связей разорвано. В жидкой фазе при температуре плавления (кристаллизации) для воды получаем  $F_m^{lp} = 3,22$ . В жидкой фазе при температуре кипения для воды получается значение  $F_b^{lp} = 2,84$ .

#### 4. Заключение

Впервые представлена модель мерцающих связей, в рамках которой построена модель структуры кристалла и жидкости как непрерывной сетки межмолекулярных связей однородной по количеству устойчивых межмолекулярных связей.

Выявлена температурная зависимость количества устойчивых связей молекул для твердой и жидкой фазы, его изменения при фазовых переходах первого рода «твердое тело — жидкость» и «жидкость — газ». На примере воды показана зависимость количества устойчивых межмолекулярных связей в зависимости от температуры и фазы вещества, ее изменение в процессе фазовых переходов.

## Список литературы

1. Каплан И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчёты и модельный потенциал. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 400 с.
2. Чередов В. Н. Статика и динамика дефектов в синтетических кристаллах флюорита. СПб.: Наука, 1993. 112 с.
3. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2010. Ч. 1. 616 с.
4. Енохович А. С. Справочник по физике и технике. М.: Просвещение, 1989. 224 с.
5. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М.: МГУ, 1998. 184 с.
6. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. М.: Директ-медиа, 2012. 284 с.

### Summary

**Cheredov V. N., Kuratova L. A.** Dynamics of a network of intermolecular bonds and phase transitions in condensed media

A new approach to the investigation of the molecular structure of the liquid and solid phases of matter — the model of flickering bonds — is proposed. This approach is based on the development of the model of thermal vibrations of atoms (molecules) of a matter and their effect on the dynamics of the molecular structure and the structure of the intermolecular bond network of the solid and liquid phases of matter.

The temperature dependence of the dynamics of the properties of the network of intermolecular bonds of the solid and liquid phases of matter, as well as the dynamics of the properties of this bond network in the first-order phase transitions «solid-liquid» and «liquid-gas» is revealed. On the basis of the constructed model, the dynamics of the structure of H<sub>2</sub>O and its phase transitions is studied.

*Keywords: intermolecular bonds, phase transitions, crystallization, lattice structure.*

### References

1. **Kaplan I. G.** *Mezhmolekuljarnye vzaimodejstviya. Fizicheskaja interpretacija, komp'juternye raschjoty i model'nye potencial* (Intermolecular interactions. Physical interpretation, computer calculations and model potentials), Moscow: BINOM, Laboratory of Knowledge, 2012, 400 p.
2. **Cheredov V. N.** *Statika i dinamika defektov v sinteticheskikh kristallah fljuorita* (Statics and dynamics of defects in synthetic fluorite crystals), Saint-Petersburg: Nauka, 1993, 112 p.
3. **Landau L. D., Lifshitz E. M.** *Statisticheskaja fizika* (Statistical physics), part 1, Moscow: Fizmatlit, 2010, 616 p.
4. **Enochovich A. S.** *Spravochnik po fizike i tehnike* (Reference book on physics and techniques), Moscow: Prosveshenie, 1989, 224 p.
5. **Zatsepina G. N.** *Fizicheskie svojstva i struktura vody* (Physical properties and structure of water), Moscow: Moscow State University, 1998, 184 p.
6. **Eisenberg D., Kautzman V.** *Struktura i svojstva vody* (Structure and properties of water), Moscow: Direct-Media, 2012, 284 p.

**Для цитирования:** Чередов В. Н., Куратова Л. А. Динамика сети межмолекулярных связей и фазовые переходы в конденсированных средах // *Вестник Сыктывкарского университета. Сер. 1: Математика. Механика. Информатика. 2017. Вып. 4 (25). С. 20–32.*

**For citation:** Cheredov V. N., Kuratova L. A. Dynamics of a network of intermolecular bonds and phase transitions in condensed media, *Bulletin of Syktывkar University, Series 1: Mathematics. Mechanics. Informatics*, 2017, №4 (25), pp. 20–32.

*СГУ им. Питирима Сорокина*

*Поступила 19.12.2017*