

ИЗУЧЕНИЕ ФАКТОРА ПОТЕРЬ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ
ПОРОВОЙ ВОДЫ НА ЧАСТОТАХ 60...140 ГГц© 2019 г. Г. С. Бордонский¹, *, А. О. Орлов¹, С. Д. Крылов¹¹Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН,
Российская Федерация, 672014 Чита, ул. Недорезова, 16а

*E-mail: lgc255@mail.ru

Поступила в редакцию 18.10.2017 г.

После доработки 06.03.2018 г.

Принята к публикации 14.05.2018 г.

Исследован фактор потерь переохлажденной поровой воды на частотах 60...140 ГГц до температуры около -70°C с использованием силикагеля. Показано, что фактор потерь поровой воды в силикатном материале без учета влияния мономолекулярного незамерзающего слоя связанной воды определяется: дебаевской релаксацией для воды, соответствующей свойствам объемной воды; дополнительными потерями в некотором интервале температур с центром при -45°C вследствие влияния второй критической точки воды; а также поверхностной проводимостью на границе сред вследствие образования сегнетоэлектрического льда 0, если температура заморзания воды в порах ниже -23°C . Результаты исследования можно использовать для решения задач переноса излучения в аэрозолях и пористых увлажненных мелкодисперсных средах.

DOI: 10.1134/S0033849419040028

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] представлены результаты исследования коэффициента затухания переохлажденной поровой воды в интервале температур $0...-90^{\circ}\text{C}$ на отдельных частотах в диапазоне 11...140 ГГц. Выполненные измерения позволили получить при некоторых допущениях аналитическую зависимость от температуры и частоты мнимой части относительной диэлектрической проницаемости жидкой переохлажденной воды, близкой по своим свойствам к объемной воде, в виде добавочного члена ($\Delta\epsilon''$) к известному соотношению для ϵ_D'' (по теории Дебая) из работы [2]. Было обнаружено возрастание мнимой части относительной диэлектрической проницаемости в области температур с центром при -45°C , что не соответствовало дебаевской модели диэлектрической релаксации и было связано, как представлено в [1], с влиянием второй критической точки воды. Кроме того, для объяснения некоторого возрастания потерь при температурах $-60...-70^{\circ}\text{C}$ использовано представление о росте проводимости на контакте остаточной воды или стенки пор и образовавшегося льда. Этот эффект установлен для граничного слоя двух диэлектриков с сильным отличием значений статической диэлектрической проницаемости (ϵ_s) [3].

Вместе с тем в [1] в высокочастотной части исследованного интервала, выше 34 ГГц, измерения были выполнены всего на двух частотах 94 и

140 ГГц. Поэтому при линейной аппроксимации параметров в формуле $\Delta\epsilon''$ могли возникать существенные отклонения расчетных значений искомой величины от истинных. Следует отметить, что в представленных результатах в [1] находили фактор потерь (ϵ''), определяемый различными механизмами электромагнитных потерь в поровой переохлажденной воде.

Цель данной работы — выполнить измерения фактора потерь на дополнительных частотах, от 60 до 140 ГГц, в длинноволновой части миллиметрового диапазона для уточнения параметров в формуле для $\Delta\epsilon''$, а также уточнения механизмов поглощения электромагнитной энергии в поровой воде при ее охлаждении до -70°C .

1. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В работах [1, 4] была отмечена трудность, связанная с получением достаточных количеств переохлажденной объемной воды при температурах ниже -20°C . Ранее исследования диэлектрической проницаемости переохлажденной воды были выполнены в работах [5–7] в сантиметровом и миллиметровом диапазонах. На частотах 100...2000 ГГц измерения выполнены при температуре -2°C [8], а для участка 600 ГГц...16 ТГц при температуре -5.6°C [9].

Сложность получения переохлажденной воды ниже -20°C связана с быстрым ростом числа кри-

сталлических зародышей, скорость образования которых, как показывают результаты работы [10], возрастает: например, при изменении температуры на 5 град, от -33 до -38°C , — на восемь порядков. В результате переохладить воду ниже -38°C на время, необходимое для измерений, при существующих технологиях практически сложно. По этой причине область температуры $-38\ldots-120^\circ\text{C}$ названа недосягаемой областью (no man's land) [11, 12].

Вместе с тем известно, что воду можно существенно переохладить, если она находится в поровом пространстве твердых тел [12]. Переохлаждение может достигать $80\ldots100^\circ\text{C}$ для пор с размерами ~ 1 нм. Однако в случае нанопористых структур при определении микроволновых свойств воды возникает вопрос о соответствии характеристик поровой и объемной воды. В поровом пространстве часть захваченной воды имеет свойства объемной воды (вдали от поверхности поры), а другая часть, — адсорбированная поверхностью, имеет измененные свойства. Физические параметры объемной воды представляют большой интерес как характеристики базового объекта. Свойства связанной с поверхностью воды определяются адсорбционными особенностями поверхности пор, которые весьма разнообразны. Известно, что жидкая переохлажденная объемная вода характерна для жидкокапельных облаков [13]. Согласно работе [14] жидкая вода в виде капель существует в облаках до температуры -37.5°C , поэтому знание микроволновых свойств такой воды представляется важным для решения задач переноса излучения в атмосфере [15].

Возможность использования поровой воды для определения параметров объемной переохлажденной воды была рассмотрена в работах [4, 16–18]. Используя пористые среды, авторы [16] выполнили измерения затухания микроволнового излучения в увлажненном нанопористом силикате — силикагеле марки КСКГ с диаметром пор 8 нм на частотах $12.8\ldots22$ ГГц при его увлажнении 3% (весовая влажность) и охлаждении до -150°C . Оказалось, что значения потерь в среде для эффективного слоя воды в силикагеле в интервале температур $0\ldots-20^\circ\text{C}$ совпали с расчетными, выполненными на основании формул статьи [2]. Для более низких температур эксперимент показал значительное избыточное поглощение в незамерзшей воде, в отличие от результатов расчета по формулам работы [2]. В последующем исследовании [1, 4] было показано, что для получения значений ϵ'' , близких значениям объемной воды, целесообразно использовать в качестве пористой среды силикатные материалы. Это связано с особыми адсорбционными свойствами поверхности силикатов, для которых только первый адсорбированный слой имеет свойства, отличные от свойств жидкой объемной воды, а последующие слои, если их число превышает 5, близки по свойствам к

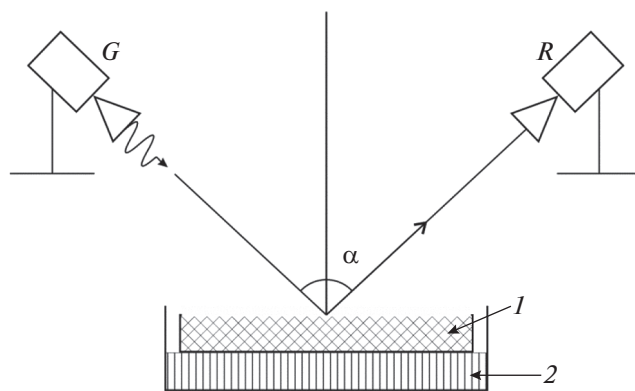


Рис. 1. Схема измерений ϵ'' в свободном пространстве: 1 — металлическая кювета с исследуемым веществом, 2 — холодильное устройство, G — генератор, R — приемник излучения, α — угол наблюдения.

объемной воде. Отмеченная особенность структуры воды вблизи стенок силикатов была найдена с использованием методов молекулярной динамики и подтверждена в ряде работ [17, 18].

Важным аспектом выбора параметров образцов явилось использование малой их влажности (3...6%). Как показали исследования [1], это необходимо для устранения перколяционных явлений, а также структурирования воды и льда в среде при ее охлаждении из-за процесса миграции жидкости в образце. Образование структур в неравновесной среде и криогенных образованиях хорошо известно в термодинамике необратимых процессов [19]. Отмеченная важная особенность увлажненных материалов — структурирование жидкости и льда при охлаждении и появление пространственной дисперсии [20] — ранее не учитывались другими исследователями. Возможно, это и приводило к сложностям интерпретации данных измерений и отсутствию корректных результатов. Например, идея использования нанопористых сред для измерения микроволновых параметров переохлажденной воды высказывалась в [21], но не была, насколько нам известно, реализована.

Для устранения влияния пространственной дисперсии при появлении неоднородностей в среде, кроме пониженных значений увлажнения, в измерениях использовали усреднение зондирующих сигналов по частоте и пространству. С этой целью в миллиметровом диапазоне применяли схему измерений для определения затухания в средах с малыми потерями и слабым изменением действительной части относительной диэлектрической проницаемости, аналогичную использованной в [22, 23] (рис. 1).

В кювету с плоским металлическим дном помещали среду в виде тонкого слоя однородной

толщины. Излучение зондирующих сигналов осуществляли генератором G на вертикальной поляризации при угле Брюстера. Пространственное усреднение достигалось в пятне диаграмм направленности антенн, а частотное — использованием в качестве приемника супергетеродинного радиометра со смесителем на входе и полосой пропускания порядка единиц гигагерц. В качестве генератора сигнала использовали генератор шума на лавинно-пролетном диоде (ГЛПД). Генератор запускался в режиме генерации широкополосного шумового сигнала, наблюдаемого в ГЛПД до возникновения одночастотной генерации. Выбор невысоких значений тока, пропускаемого через диод, позволяет получить в полосе частот ~ 1 ГГц неравномерность спектральной мощности не более 1 дБ [24].

Для нахождения ϵ'' измеряли изменение интенсивности излучения I при его переносе через образец:

$$I = I_0 \exp(-\alpha z),$$

где α — коэффициент затухания по мощности для плоской электромагнитной волны, I_0 — начальное значение интенсивности, z — толщина эффективного поглощающего слоя. Определяя из эксперимента α , толщину слоя воды и применяя рефракционную модель диэлектрической проницаемости увлажненной среды, находили значения ϵ'' переохлажденной воды из формулы связи α и ϵ (комплексной относительной диэлектрической проницаемости). При этом вычитали из α значение данной величины при температуре $-90 \dots -100^\circ\text{C}$. Также использовали априорную информацию для имеющихся значений диэлектрической проницаемости объемной воды при 0°C [2], вычисляли на ее основе значение коэффициента затухания. Путем сравнения измеренного и вычисленного значений коэффициентов затухания находили масштабный множитель, который учитывал долю объемной воды в общем ее количестве. При таких допущениях были определены температурные зависимости ϵ'' доли поровой воды, относящейся к объемной воде (подробнее см. в [1]).

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Были выполнены новые измерения на частотах 60 и 125 ГГц. При анализе данных использовали ранее полученные авторами результаты измерений фактора потерь на частотах 94 и 140 ГГц [1]. Как и в [1], значения величины в зависимости от частоты f представлены в виде

$$\epsilon''(f) = \epsilon''_D(f) + \Delta\epsilon''(f), \quad (1)$$

где ϵ''_D — расчеты по формулам работы [2], $\Delta\epsilon''$ — добавочный член, равный разности значений ре-

зультатов измерений фактора потерь поровой воды, с учетом коррекции данных, и расчетных значений. Такое представление $\epsilon''(f)$, предложенное в [2], выбрано по причине физически обоснованной модели диэлектрической проницаемости, в которой время релаксации диполей воды вблизи -45°C (но выше этой температуры) определяется по формуле $\tau \sim (1 - |T/45|)^{-\gamma}$ (T — температура в градусах Цельсия, γ — коэффициент порядка единицы). В этой модели используются две частоты релаксации; при -45°C (критической температуре) эти частоты обращаются в нуль. Для более низких температур для целей сравнения следует принять, что частоты релаксации близки нулю. При расчетах по формуле (1) при температурах -45°C и ниже ϵ' выбиралась равной $\epsilon'(-44.9^\circ\text{C})$, рассчитанной по модели [2], а ϵ'' — равной нулю. Температура -45°C по современным представлениям соответствует значению на линии Видома в фазовом пространстве при давлении 0.1 МПа. Линия Видома исходит из гипотетической второй критической точки воды, найденной при компьютерном моделировании [25–27]. Температуру переохлажденной воды при -45°C в ряде работ [28, 29] отождествляют с λ -точкой, в которой, основываясь на результатах измерений до -38°C , предполагают расходимость термодинамических параметров воды.

Новые измерения были выполнены с использованием силикагеля марки Acros (Бельгия), используемого в хроматографии, со средним значением диаметра пор 9 нм и влажностью 3%. Для этих параметров, как показано в [1], возможно переохлаждение воды до $-50 \dots -70^\circ\text{C}$. Результаты измерений на частотах 60 и 125 ГГц в зависимости от температуры приведены на рис. 2.

Математическая обработка данных показала, что $\Delta\epsilon''$, как и в работе [1], хорошо аппроксимируется суммой двух гауссовских кривых:

$$\Delta\epsilon''(f) = a_1 \exp\left(-\left(\frac{T - T_1}{c_1}\right)^2\right) + a_2 \exp\left(-\left(\frac{T - T_2}{c_2}\right)^2\right), \quad (2)$$

где T приведена в $^\circ\text{C}$; a_i , c_i , T_i — некоторые параметры.

Анализ результатов измерений на двух частотах, как и в ранее выполненных измерениях на других частотах, показал, что $T_1 \approx -45^\circ\text{C}$, в то время как T_2 принимала значение в области температур $-50 \dots -70^\circ\text{C}$.

Для аналитического описания зависимости фактора потерь от частоты выполнена аппроксимация параметров a_i , c_i для частотного интервала 50...180 ГГц на основании измерений на частотах 60...140 ГГц в виде линейных зависимостей от ча-

стоты. Полученные зависимости для ϵ'' показали неудовлетворительные результаты при их распространении на более широкую область частот, особенно для температур ниже -40°C . Если предположить, что второе слагаемое в (2) определяется появлением проводимости в среде (σ), для которой происходит изменение ϵ'' как σ/f , то a_2 следует представить в виде гиперболической зависимости от частоты. С учетом данного предположения параметры формулы (2) в зависимости от частоты, полученные методом оптимизации, представлены следующими формулами:

$$a_1 = 2.224 - 0.005f; \quad c_1 = 4.21 + 0.124f;$$

$$T_1 = -45^\circ\text{C};$$

$$a_2 = 123.5/f - 0.327; \quad c_2 = 8.94 + 0.154f;$$

$$T_2 = -60^\circ\text{C}.$$

На рис. 3 представлены графики зависимостей рассчитанного фактора потерь от частоты при четырех фиксированных температурах переохлажденной воды. Так как в природной среде могут существовать жидкая объемная вода и вода в порах, то приведены два графика ϵ'' . При построении графика для ϵ'' объемной воды использовали только первое слагаемое из суммы (2), а для случая поровой воды — оба слагаемых.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные температурные зависимости $\Delta\epsilon''$ поровой переохлажденной воды показывают существование более высокого значения фактора потерь в области температур ниже -30°C по сравнению с моделью [2]. Как отмечалось в [1], это связывается с влиянием второй критической точки воды, из которой на фазовой диаграмме давление — температура выходит линия Видома, для которой давлению 0.1 МПа соответствует температура -45°C . Особенность этой линии — повышенные флуктуации энтропии и плотности переохлажденной воды. Таким образом, с высокой степенью вероятности первое слагаемое в (2) описывает механизм поглощения, определяемый особыми свойствами воды. Как следует из рис. 3в, фактор потерь на основании учета только этого слагаемого слабо зависит от частоты в интервале 60...140 ГГц при температурах -45°C ... -50°C , следовательно, может быть аппроксимирован без существенной ошибки на область частот ~ 180 ГГц. Однако он приобретает частотную зависимость при понижении температуры (-60°C и ниже).

В то же время второе слагаемое в (2), как следует из анализа полученных данных, имеет экстремум в области $T_2 = -50^\circ\text{C}$... -70°C в различных экспериментах и, как представляется, определяется свойствами материала пор. Общее поведение второго слагаемого в (2) — уменьшение при увеличении частоты. Было выдвинуто предположение,

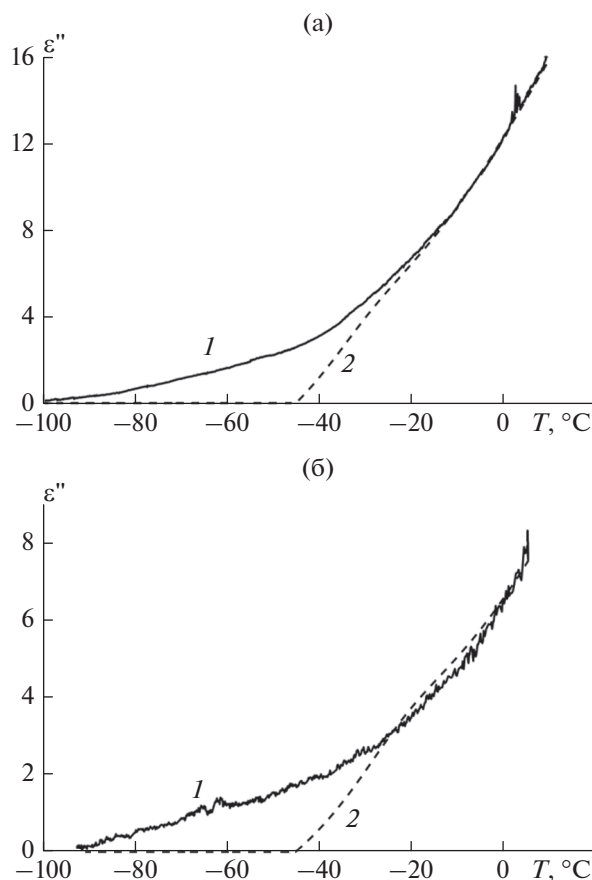


Рис. 2. Экспериментальная (1) и рассчитанная по модели [2] (2) зависимость от температуры фактора потерь поровой воды, близкой по свойствам объемной воде, при $f = 60$ (а) и 125 ГГц (б).

что это слагаемое определяется фазовым переходом оставшейся воды в лед. Возрастание фактора потерь (вместо его понижения при образовании льда) можно объяснить недавно обнаруженной новой модификацией льда 0 [30, 31], которая образуется только из переохлажденной ниже -23°C воды. Эта модификация предшествует льду *1h* и является сегнетоэлектриком. Теоретически предсказанный лед 0 был экспериментально подтвержден в работе [32] при электромагнитных измерениях увлажненных пористых сред. Поэтому, исходя из физических представлений о возникновении тонкого проводящего слоя на границе двух диэлектриков с сильно отличающимися значениями ϵ_s [3], второе слагаемое в (2) связали с возрастанием потерь из-за роста проводимости в среде. В этом случае коэффициент a_2 был представлен как $a_2 = A/f + B$ (так как $\epsilon'' \sim \sigma/f$).

Превращение воды в лед изменяет диэлектрические свойства среды. При этом действительная часть диэлектрической проницаемости ϵ' испытывает изменение на значение порядка 1, согласно расчетам для переохлажденной воды [2] и имею-

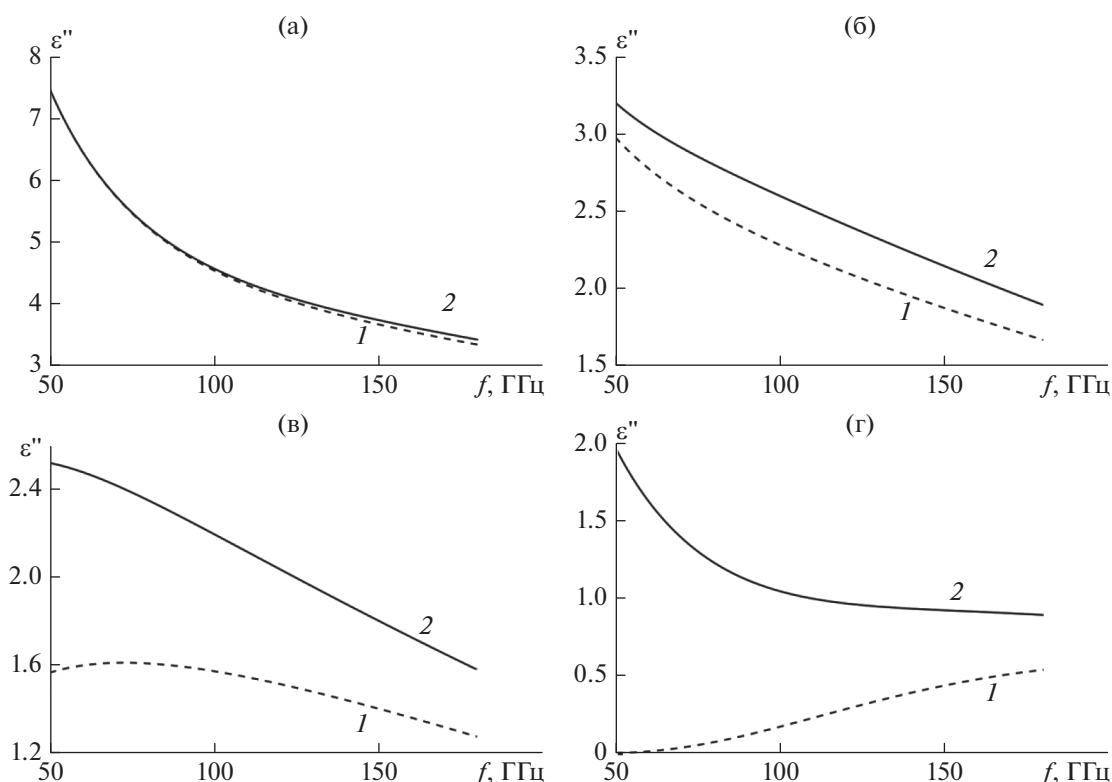


Рис. 3. Зависимость фактора потерь переохлажденной поровой воды от частоты при температурах -20 (а), -40 (б), -50 (в) и -70°C (г): 1 – учет в $\Delta\epsilon''$ только первого слагаемого суммы, 2 – учет двух слагаемых.

щихся данных для льда [33]. Поглощение электромагнитного излучения, связанное с образованием льда на частотах до $140\ldots 180$ ГГц, незначительно по сравнению с поглощением в воде [33, 34]. По этой причине наблюдается дополнительное монотонное уменьшение фактора потерь при охлаждении ниже -50°C . Определение доли льда при замерзании воды при глубоком охлаждении нанопористой среды выходит за рамки данной работы.

Таким образом, фактор потерь переохлажденной поровой воды по результатам исследования может быть представлен в виде суммы трех слагаемых, в соответствии с формулами (1), (2):

$$\epsilon'' = \epsilon''_D + \epsilon''_T + \epsilon''_\sigma. \quad (3)$$

Соответственно, можно выделить три механизма электромагнитных потерь такой воды:

1-й – связан с дебаевской релаксацией молекул воды (представляется ϵ''_D);

2-й – определяется критическими явлениями в области температур порядка десяти градусов с центром при -45°C ;

3-й – возникает при замерзании воды, если образуется сегнетоэлектрический лед 0 и появляются проводящие пленки (их проводимость на пять-шесть порядков превышает проводимость

воды [3]); такой лед может образовываться только при температурах ниже -23°C (слагаемое ϵ''_σ).

Эти механизмы могут по-разному проявляться при различных температурах в различных по химическому составу и геометрии порового пространства пористых средах или для капельной влаги (включая пористые ледяные частицы).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерения фактора потерь переохлажденной поровой воды в силикатном материале на частотах $60\ldots 140$ ГГц и рассмотрение полученных результатов на основе физических свойств воды и ее взаимодействия со стенками пор позволили уточнить механизм электромагнитных потерь в интервале температур $0\ldots -70^\circ\text{C}$.

1. Для воды в свободном пространстве (объемной воды), которая может быть переохлаждена в атмосферном водном аэрозоле до -37.5°C , справедлива формула с введением добавки $\Delta\epsilon''$ к значениям фактора потерь работы [2] с использованием одного (первого) слагаемого в формуле (2). Это слагаемое определяется влиянием второй критической точки воды на значение фактора потерь (ϵ''_T) на линии Видома, т.е. $\epsilon'' = \epsilon''_D + \epsilon''_T$.

2. В случае поровой воды при температурах ниже -30°C к ϵ_D'' и ϵ_T'' следует добавить второе слагаемое в формуле (2). Эта добавка (ϵ_o'') связана с замерзанием поровой воды, если температура фазового перехода, определяемая размерами и геометрией пор, ниже -23°C , когда в них возможно образование сегнетоэлектрического льда 0. В этом случае возникает добавочная поверхностная проводимость на границах лед–поверхность поры, определяемая резким изменением статической диэлектрической проницаемости замерзшей воды. Ее влияние будет выраженным, если площадь поверхности порового пространства увлажненной среды велика (порядка сотен квадратных метров на 1 г вещества). Параметр ϵ_o'' необходимо учитывать при изучении переноса излучения через пористые увлажненные аэрозоли. Для них фактор потерь определяется суммой трех величин (3).

Следует отметить необходимость дальнейших исследований параметра ϵ_o'' в зависимости от состава аэрозольных частиц и свойств связанной воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Хапин Ю.Б. // Современные проблемы дистанционного зондирования Земли из космоса. 2017. Т. 14. № 3. С. 255.
2. Meissner T., Wentz F.J. // IEEE Trans. 2004. V. TGRS-42. № 9. P. 1836.
3. Korobeynikov S.M., Melekhov A.V., Soloveitchik Yu.G. et al. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. № 6. P. 915.
4. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Щегрина К.А. // Изв. вузов. Радиофизика. 2016. Т. 59. № 10. С. 906.
5. Башаринов А.Е., Кутуза Б.Г. // Труды ГГО. Л.: Гидрометеиздат, 1968. № 222. С. 100.
6. Башаринов А.Е., Кутуза Б.Г. // Изв. вузов. Радиофизика. 1974. Т. 17. № 1. С. 52.
7. Bertolini D., Cassettari M., Salvetti G. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 6. P. 3285.
8. Rønne C., Thrane L., Åstrand P.-O. et al. // J. Chem. Phys. 1997. V. 107. № 14. P. 5319.
9. Zelsmann H.R. // J. Molecular Structure. 1995. V. 350. № 2. P. 95.
10. Santachiara G., Belosi F. // Atmospheric and Climate Sciences. 2014. V. 4. № 4. P. 653.
11. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Franzese G. et al. // Phys. A: Stat. Mech. Appl. 2010. V. 389. № 15. P. 2880.
12. Limmer D.T., Chandler D. // J. Chem. Phys. 2011. V. 135. P. 134503.
13. Аквилонова А.Б., Кутуза Б.Г. // РЭ. 1978. Т. 23. № 9. С. 1792.
14. Rosenfeld D., Woodley W.L. // Nature. 2000. V. 405. P. 440.
15. Паршуков В.А., Кутуза Б.Г. // РЭ. 2012. Т. 57. № 2. С. 133.
16. Бордонский Г.С., Крылов С.Д. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 11. С. 1806.
17. Castrillon S.R.-V., Giovambattista N., Arsay I.A., Debenedetti P.G. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 4624.
18. Cervený S., Mallamace F., Swenson J. et al. // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 13. P. 7608.
19. Хакен Г. Синергетика. М.: УРСС; ЛЕНАНД, 2015. Ч. 1, 2.
20. Бордонский Г.С., Орлов А.О., Филиппова Т.Г. // Изв. вузов. Радиофизика. 2004. Т. 47. № 4. С. 292.
21. Mätzler C., Rosenkranz P.W., Cermak J. // J. Geophys. Res. Atmos. 2010. V. 115. № D23. P. D23208.
22. Mätzler C., Wegmüller U. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1987. V. 20. № 12. С. 1623.
23. Bordonsky G.S., Krylov S.D. // IEEE Trans. 1998. V. TGRS-36. № 2. P. 678.
24. Алексеев Ю.И. // ПТЭ. 2008. № 2. С. 177.
25. Xu L., Kumar P., Buldyrev S.V. et al. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. № 46. P. 16558.
26. Anisimov M.A. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. № 8. P. 861.
27. Бордонский Г.С., Гурулев А.А. // Письма в ЖТФ. 2017. Т. 43. № 8. С. 34.
28. Angell C.A., Sichina W.J., Oguni M. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 6. P. 998.
29. Fedichev P.O., Menshikov L.I., Bordonskiy G.S., Orlov A.O. // Письма в ЖЭТФ. 2011. Т. 94. № 5–6. С. 433.
30. Russo J., Romano F., Tanaka H. // Nature mater. 2014. V. 13. P. 733.
31. Quigley D., Alfè D., Slater B. // J. Chem. Phys. 2014. V. 141. P. 161102.
32. Бордонский Г.С., Орлов А.О. // Письма в ЖЭТФ. Т. 105. № 8. С. 483.
33. Fujita Sh., Matsuoka T., Ishida T. et al. Physics of Ice Core Records. Sapporo: Hokkaido University Press, 2000. P. 185.
34. Гайдук В.И., Кутуза Б.Г. // Оптика и спектроскопия. 2006. Т. 101. № 5. С. 744.