



Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской Академии Наук

Сборник трудов
третьей всероссийской конференции

Физика водных растворов

14-15 декабря 2020 г

г. Москва
2020

УДК 532. 5; 532. 7; 536. 71; 53.091; 53.098; 544.03
ББК 253.3; 341.1; 353.1; 365.3; 365.5

Тезисы докладов 3й всероссийской конференции «Физика водных растворов». – 2020. – 56 с.

В сборнике представлены тезисы докладов конференции, посвященных физическим, химико-физическим и биофизическим проблемам микро- и наноструктурирования жидких растворов с межмолекулярными водородными связями – как спонтанного термодинамического, так и вызванного внешними воздействиями.

Организатор конференции

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук
«Центр лазерной технологии и материаловедения»

Председатель конференции

академик РАН И.А. Щербаков

Председатель программного комитета конференции

Г.А. Ляхов, ИОФ РАН

Программный комитет:

Н.Ф. Бункин, МГТУ

Р.Г. Васильев, НИЦ «Курчатовский Институт»

С.В. Гудков, ИОФ РАН,

В.И. Лобышев, МГУ

Н.В. Пеньков, ФИЦ ГНЦБИ РАН

С.М. Першин, ИОФ РАН

Г.А. Шафеев, ИОФ РАН

Д.Л. Тытик, ИФХЭ РАН

В.Н. Очкин, ФИАН

Л.Л. Чайков, ФИАН

Оргкомитет

В.И. Пустовой, ИОФ РАН – председатель

Н.П. Хакамова, ИОФ РАН

Тезисы конференции размещены на сайте конференции
<http://physwatsol.ru/proceedings>

ISBN 978-5-6043721-6-6



9 785604 372166

© ООО "МЕСОЛ", 2020

© Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 2020

Содержание

- 7 Пленарный доклад **И.А. Щербаков** «Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов»
- 8 **И.В. Баймлер, А.В. Симакин, С.В. Гудков** «Исследование влияния концентрации наночастиц Ni на лазерный пробой водных растворов»
- 9 **И.В. Баймлер, А.В. Симакин, С.В. Гудков** «Исследование влияния концентрации наночастиц Fe и Cu на динамику распределения наночастиц по размерам»
- 10 **Л.В. Беловолова, М.В. Глушков** «Особенности структуры и динамики воды в объеме и наноограниченных системах (обзор)»
- 11 **В.А. Бродский, Ю.О. Малькова, В.А. Колесников** «Влияние ζ -потенциала и размера дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов на эффективность их совместного извлечения из концентрированных растворов электролитов методом электрофлотации в присутствии ПАВ»
- 12 **В.И. Брусков, В.И. Емельяненко, А.В. Черников, А.М. Усачева, В.Е. Иванов** «Образование в водной среде гидратированных электронов при тепловом электромагнитном воздействии»
- 13 **П.Н. Болоцкова, Н.Ф. Бункин, М.С. Кирьянова, В.А. Козлов, Р.С. Сафроненков** «Роль встряхивания жидкого образца в динамике набухания полимерной мембраны; кювета ограниченного объема»
- 14 **П. С. Степанов, С. В. Степанов, В. М. Бяков**
«Позитронная спектроскопия доказывает наноэмульсионный характер водных растворов одноатомных спиртов»
- 15 **А.В. Шишкина, М.В. Венер** «Гидратация иона диклофенака: экспериментально-расчетный поиск анионных пар»
- 16 **В.Е. Асадчиков, Н.Ф. Бункин, В.В. Волков, Ю.О. Волков, А.Д. Нуждин, Б.С. Роцин, Н.Д. Стёпина, А.М. Тихонов** «Влияние щелочного состава жидкой субфазы на морфологию ленгмюровских плёнок Нафиона»
- 17 **В.П. Волошин** «Ориентация молекул воды вблизи поверхности белка и липидной мембраны»
- 18 **Ю.М. Горовой** «О способе выявления особенностей пространственной структуры супрамолекулярных систем водных растворов»
- 19 **А. П. Гуськов** «Сегрегация компонентов раствора межфазной границей»

- 20 **А.А. Елкина, М.И. Дроботенко, А.А. Свидлов, С.С. Джимак** «Влияние изотопного состава водного окружения на вероятность возникновения открытых состояний в молекуле ДНК»
- 21 **В.И. Добровольский, Н.Г. Оганян** "Обеспечение единства измерений целевого компонента в различных водных матрицах"
- 22 **А.В. Дроздов** «Динамика межмолекулярных взаимодействий в воде»
- 23 **А.Ю. Ефимов, А.К. Ляшенко** «Радиояркие и диэлектрические свойства водных растворов неэлектролитов в миллиметровой области спектра»
- 24 **Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков** «Структуры на основе спирали 30/11 и их возможная реализация в водных системах»
- 25 **И.В. Казымова, Е.В. Успенская, Т.В. Плетенева, А.В. Сыроешкин** «Кинетика и механизм растворения лекарственных субстанций по данным метода лазерной дифракции света»
- 26 **А.Г. Калинин** «Универсальность распределения водородных связей в жидкой и сверхкритической воде»
- 27 **С.Э. Кондаков, И.С. Рыжкина, Т.А. Шабатина, М.Я. Мельников** «Изучение физико-химических свойств растворов криохимически модифицированного диоксина методом динамического рассеяния»
- 28 **А.Н. Коржов, С.А. Лоза, Д.В. Шумейко, Н.А. Романюк, С.С. Джимак** «Биологические эффекты водных растворов с модифицированным окислительно-восстановительным потенциалом»
- 29 **А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский** «Сравнение спектральных параметров комбинационного рассеяния низкочастотных спектров КР воды и слабого водного раствора хлорида натрия»
- 30 **В.И. Кузьмин, А.Ф. Гадзаов, Д.Л. Тытик** «Ритмы разбавления водных растворов»
- 31 **В.И. Лесин** «Изменение свойств водных растворов, содержащих микропримеси коллоидных частиц и растворенный газ, после магнитной обработки»
- 32 **В.И. Лобышев** «Эволюция высокочастотной электропроводности образцов чистой воды, подвергнутых механическому воздействию. Влияние газового состава и гипемагнитного поля»
- 33 **С.В. Гудков, Г.А. Ляхов, В.И. Пустовой, И.А. Щербаков** «Магнитный и вибрационно-вихревой механизмы активации радикальных реакций в водном растворе»

- 34 **А.К. Лященко, В.С. Дуняшев** «Диэлектрические и радиояркостные характеристики растворов электролитов и биологические следствия»
- 35 **В.А. Можаяева, Д.С. Кудрявцев, В.И. Цетлин** «Синтез нейротоксинов с метками FITC, AF488 и Cy5»
- 36 **А.П. Гуськов, Л.П. Некрасова** «Распад водного раствора красителя при фазовых переходах»
- 37 **М.Е. Асташев, П.Н. Болоцкова, Н.Ф. Бункин, С.В. Гудков, В.А. Козлов, М.А. Окунева** «Динамика набухания полимерной мембраны в водной суспензии белков; эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии»
- 38 **А.В. Орлова, Т.В. Лаптинская, Е.Г. Кононова, Л.О. Кононов** «Поляриметрия тройных смесей ДМСО–вода–левоглюкозан в широком интервале концентраций компонентов»
- 39 **Е.Н. Офицеров, В.М. Боголюбов, А.Н. Коверда, Л.У. Бахтиева, Р.В. Якушин** «Вода как молекула и вещество с точки зрения характеристик вращательного движения»
- 40 **Н.В. Пеньков** «Измерение спектров собственного излучения растворов биологических макромолекул в инфракрасном диапазоне»
- 41 **С.М. Першин** «Квантовая природа значений температуры особых точек воды: -80, -42, 4, 19, 36.6, 48, 60 0С»
- 42 **А.А. Рубашкин, М.А. Воротынцев** «Нелокально-электростатические расчеты энергии сольватации ионов в водных растворах. Эффекты вырезания полости иона внутри растворителя и распределения части электронного заряда катиона вне его борновской сферы»
- 43 **Р.М. Саримов, С.В. Гудков, Т.А. Матвеева, А.В. Симакин, И.В. Баймлер, А.В. Троицкий, Г.Н. Михайлова, Г.А. Ляхов, В.И. Пустовой, И.А.Щербаков** «Влияние постоянного магнитного поля с индукцией до 7 Тл на водные растворы»
- 44 **М.А. Кононов, В.И. Пустовой, В.В. Светиков** «Исследование водного раствора NaCl малой концентрации методом поверхностной плазмонной спектроскопии»
- 45 **И.Е. Стась** «Скорость диффузии ионов электролитов в воде, подвергшейся воздействию низкоинтенсивного электромагнитного поля ультравысоких частот»
- 46 **С.В. Степанов, В. М. Бяков, П.С. Степанов** «Позитроний в биосистемах и медицине»

- 47 **Е.Г. Тараканова, И.А. Кириленко** «Молекулярный механизм явления азеотропии в водных растворах муравьиной кислоты»
- 48 **В.А. Твердислов** «Хиральный дуализм как принципиальный фактор фолдинга в водно-белковых системах»
- 49 **Д.Л. Тытик** «Моделирование гидратных оболочек растворенных в воде нанопузырьков газов»
- 50 **С.А. Тарасов** «Основные свойства высокоразбавленных водных растворов: фундаментальное и прикладное значение»
- 51 **А.В. Уваров, Ю.Ю. Плаксина, Н.А. Винниченко** «Пространственные изменения концентраций примесей в воде при обдуве бассейна»
- 52 **В.Б. Хабаров, А.К. Буряк** «Сложные гидраты этанола обнаружены в водных растворах методом эксклюзивной высокоэффективной жидкостной хроматографии»
- 53 **Г.А. Ляхов, М.А. Шерменева, И.А. Щербаков** «Концентрация водородных связей - второй параметр порядка в фазовом переходе расслоения жидкого раствора»
- 54 **В.И. Шостка, Н.В.Шостка, В.И. Вершицкий, С.И. Халилов** «Исследование процессов формирования клатратных структур в приповерхностных слоях водно-спиртовых смесей»
- 55 **О.И. Яблонская, Е.В. Буравлева, К.Н. Новиков, В.Л. Воейков** «Биологическая активность и физико-химические свойства водных растворов гидратированного фуллерена C₆₀ в низких и сверхнизких концентрациях»
- 56 **Н.В. Яглова, С.С. Обернихин, Е.П. Тимохина, В.В. Яглов** «Гистофизиологические изменения в щитовидной железе, обусловленные потреблением воды с пониженным содержанием дейтерия»

Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов

И.А. Щербаков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Вавилова 38

e-mail: ivan11444@mail.ru

Представлен краткий обзор результатов по исследованию водных растворов, полученных в Институте общей физики РАН им. А.М. Прохорова за время, прошедшее с предыдущей конференции по физике водных растворов.

Известным экспериментальным фактом является наличие упругого рассеяния в водных растворах на нанообъектах неизвестной природы при сколь угодно большом числе разбавлений. Не отвергая какие-либо другие механизмы, в том числе и чисто технологического характера, в [1, 2] была предложена физическая модель рассеянных частиц и намечены подходы к ее теоретическому обоснованию. Модель предполагает образование нанокластеров на основе пероксида водорода в водных растворах при внешнем механическом воздействии. Каждый кластер, в котором молекулы H_2O и H_2O_2 соединены посредством водородных связей, представляет собой самостоятельный динамический объект рассеяния.

На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что начиная с некоторого числа разбавлений, соответствующих малым, но вполне измеримым концентрациям, последующие разбавления в отсутствие турбулентного перемешивания уже перестают влиять на свойства раствора. В то же время влияние турбулентного перемешивания на раствор сохраняется: турбулентные вихревые течения могут способствовать химическим реакциям образования пероксида водорода. В отсутствие дефицита молекул H_2O это приводит к росту концентрации частиц предлагаемой модели и объясняет наличие упругого рассеяния вплоть до глубоких разбавлений.

В [3] исследовано влияние магнитного поля с индукцией до 7 Тл на концентрацию растворенного молекулярного кислорода, концентрацию пероксида водорода, окислительно-восстановительный потенциал и удельную электропроводность водных растворов. Показано, что воздействие магнитного поля приводит к росту концентрации пероксида водорода.

Необходимо заметить, что к наблюдаемому росту концентрации пероксида водорода приводит также воздействие на раствор турбулентного перемешивания [4]. Это обстоятельство, возможно, связано с физической аналогией (разумеется не буквальной) механизмов воздействия постоянного магнитного поля и вибрационного воздействия на квантовую систему. Косвенно это подтверждается фактом квадратичной зависимости концентрации пероксида водорода в водном растворе от частоты механического воздействия в области частот до 60 Hz [5].

В [5] также экспериментально показано, что механическое воздействие на водный раствор не только может стимулировать захват кислорода из атмосферы, что вполне естественно [6], но при некоторых условиях и выделять его в атмосферу.

В [5] установлено влияние механического воздействия и не целый ряд других свойств водных растворов.

Конкретные детализированные результаты представлены в ряде оригинальных докладов настоящей конференции.

1. Shcherbakov, I.A. Specific Features of the Concentration Dependences of Impurities in Condensed Media. *Phys. Wave Phen.* **28**, 83–87 (2020). <https://doi.org/10.3103/S1541308X20020156>
2. G.A Lyakhov, I.A. Sherbakov, and M.A. Shermentova Layering Phase Transition in a Liquid Solution with Cross Hydrogen Bonds: Bond Number Density as the Second Order Parameter, *Phys. Wave Phen.* **28** № 3 pp 236 – 240 (2020)
3. Shcherbakov I.A., Baimler I.V., Gudkov S.V., Lyakhov G.A., Mikhailova G.N., Pustovoy V.I., Sarimov R.M., Simakin A.V., Troitsky A.V. Influence of a Constant Magnetic Field on Some Properties of Water Solutions // *Doklady Physics*, 2020, Vol. 65, No. 8, pp. 9–11 <https://doi.org/10.1134/S1028335820080078>
4. Gudkov S.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Shcherbakov I.A. Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions. // *Phys Wave Phenom.* 2019. Vol. 27(2). P. 141-144. <https://doi.org/10.3103/S1541308X19020092>
5. Gudkov S.V., Penkov N.V., Baimler I.V., Lyakhov G.A., Pustovoy V.I., Simakin A.V., Sarimov R.M., Shcherbakov I.A. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions. // *Int. J. Mol. Sci.* 2020. Vol. 21, P. 8033 <https://doi.org/10.3390/ijms21218033>
6. Baimler I.V., Gudkov S.V., Sarimov R.M., Simakin A.V., Shcherbakov I.A. Concentration Dependences of Molecular Oxygen and Hydrogen in Aqueous Solutions. // *Doklady Physics*, 2020, Vol. 65, No. 1, P. 5–7. <https://doi.org/10.1134/S1028335820010085>

Исследование влияния концентрации наночастиц Ni на лазерный пробой водных растворов

И.В. Баймлер^{1,2}, А.В. Симакин¹, С.В. Гудков^{1,2}

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

s_makariy@rambler.ru

Облучение водных растворов лазерным излучением достаточно высокой мощности может приводить к т.н. оптическому пробое в жидкости [1,2]. Известно, что добавление примесей в раствор приводит к значительному росту вероятности пробоя [3]. Процесс лазерного пробоя водных растворов наночастиц представляет собой комплексное явление, сопровождающееся многочисленными физико-химическими явлениями [4]. Актуальным в данный момент направлением при изучении лазерного пробоя в воде является исследование влияния концентрации примесей на сопутствующие физико-химические процессы. В работе исследованы зависимости скоростей генерации продуктов диссоциации молекул воды - H_2O_2 , OH^\bullet , H_2 , O_2 от концентрации наночастиц Ni. Показано, как меняются оптические параметры плазмы – число пробоев, яркость вспышек, среднее расстояние между пробоями и средний размер пробоя от времени облучения и концентрации наночастиц Ni. Изучен процесс формирования ударных волн при лазерном пробое, исследованы зависимости интегральных характеристик акустических сигналов от времени облучения и концентрации наночастиц.

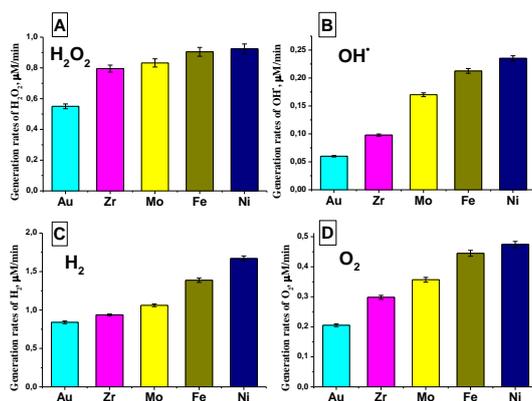


РИС.1. Влияние материала наночастиц на процессы генерации. (А) - скорость генерации перекиси водорода, (В) - скорость генерации гидроксильных радикалов, (С) - скорость генерации молекулярного водорода, (D) - скорость генерации молекулярного кислорода.

Исследование было выполнено при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для проведения крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (075-15-2020-775).

Исследование частично профинансировано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (19-02-00061) и грантом Президента Российской Федерации (MD-2128.2020.11).

- [1] Lauterborn, W., High-speed photography of laser-induced breakdown in liquids, Applied Physics Letters, 21(1), 27-29, (1972)
- [2] Bunkin N. F., Bunkin F. V., The new concepts in the optical breakdown of transparent liquids, Laser Phys. 3(1), 63, (1993)
- [3] Docchio, F., Avigo, A., & Palumbo, R., Characteristics of optical breakdown in ultrapure water induced by nanosecond Nd: YAG laser pulses, EPL (Europhysics Letters), 15(1), 69, (1991)
- [4] Simakin, A. V., Astashev, M. E., Baimler, I. V., Uvarov, O. V., Voronov, V. V., Vedunova, M. V. & Gudkov, S. V. (2019). The Effect of Gold Nanoparticle Concentration and Laser Fluence on the Laser-Induced Water Decomposition, The Journal of Physical Chemistry B, 123(8), 1869-1880, (2019)

Исследование влияния концентрации наночастиц Fe и Cu на динамику распределения наночастиц по размерам

И.В. Баймлер^{1,2}, А.В. Симакин¹, С.В. Гудков^{1,2}

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова, РАН, Москва, Россия

²Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская обл., Россия

ilyabaymлер@yandex.ru

В настоящее время техника лазерной абляции металлической мишени в жидкости широко применяется для синтеза коллоидных растворов наночастиц различных металлов [1-2]. Одной из важнейших характеристик таких растворов является устойчивость распределения числа частиц по размерам с течением времени [3]. Известно, что стабильность коллоидных растворов наночастиц зависит от многих параметров [4]. Процессы, приводящие к изменению распределения, сводятся к образованию и распаду крупных агломератов наночастиц [5]. Очевидно, что эти процессы должны зависеть от концентрации наночастиц, находящихся в растворе – с увеличением концентрации скорость образования агломератов наночастиц должна увеличиваться и распределение наночастиц по размерам должно сдвигаться в область больших размеров. Если наоборот уменьшать величину концентрации наночастиц в коллоиде – распределение наночастиц должно смещаться в сторону меньших размеров.

В приведенной работе экспериментально показано, что при многократных разбавлениях коллоидных растворов наночастиц железа и меди действительно наблюдается смещение распределения наночастиц в сторону меньших размеров, рис. 1.

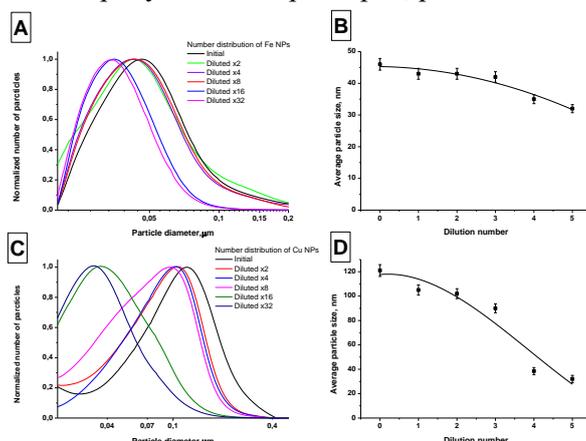


Рис.1 Нормированные распределения числа частиц по размеру и зависимость среднего размера частиц от числа разбавлений в случае: (A), (B) наночастиц железа; (C), (D) – наночастиц меди.

Исследование было выполнено при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для проведения крупных научных проектов по приоритетным направлениям научно-технологического развития (075-15-2020-775). Исследование также частично поддержано Российским Фондом Фундаментальных Исследований (19-02-00061).

- [1] Streubel, R., Barcikowski, S., & Gökce, B., Continuous multigram nanoparticle synthesis by high-power, high-repetition-rate ultrafast laser ablation in liquids. *Optics letters*, 41(7), 1486-1489, (2016).
- [2] Riabinina, D., Chaker, M., & Margot, J., Dependence of gold nanoparticle production on pulse duration by laser ablation in liquid media. *Nanotechnology*, 23(13), 135603, (2012).
- [3] Tohver, V., Smay, J. E., Braem, A., Braun, P. V., & Lewis, J. A., Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 98(16), 8950-8954, (2001).
- [4] Metin, C. O., Lake, L. W., Miranda, C. R., & Nguyen, Q. P., Stability of aqueous silica nanoparticle dispersions, *Journal of Nanoparticle Research*, 13(2), 839-850, (2011).
- [5] Zhou, D., Ji, Z., Jiang, X., Dunphy, D. R., Brinker, J., & Keller, A. A., Influence of material properties on TiO₂ nanoparticle agglomeration, *PLoS One*, 8(11), e81239, (2013).

Особенности структуры и динамики воды в объеме и нанограниченных системах (обзор)

Л.В. Беловолова, М.В. Глушков

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Вавилова ул., 38, Москва, Россия,
E-mail: est123321@mail.ru*

Последние два десятилетия характеризуются бурным развитием исследований водных систем оптическими методами после импульсного возбуждения в широком временном диапазоне (от ~ 100 фс до \sim с) в сопровождении компьютерного моделирования. Главное внимание уделяется рассмотрению переноса возбуждения по системе водородных связей между молекулами воды, поскольку сверхбыстрое распространение возбуждений в сети таких связей является главной особенностью воды. В данном обзоре кратко рассматриваются основные достижения в понимании миграции энергии в системе водородных связей в воде, а также особенности воды в объеме и в ограниченных наноразмерных системах в «жестких» и «мягких» матрицах с гидрофильной и гидрофобной внутренней поверхностью. Кроме того, даются понятия о принципах основных методов исследований релаксационной динамики воды в частотном диапазоне от рентгена до ТГц. Значительная часть описанных в литературе исследований релаксации воды проведена с использованием возбуждения валентного колебания молекулы воды (ОН-растяжение), которое в чистой воде сильно связано резонансом Ферми с изгибным обертоном, в результате чего колебательная энергия сверхбыстро распространяется по системе водородных связей. В изотопно-замещенной воде вклад этого резонанса сильно уменьшается, поэтому релаксация замедляется с увеличением содержания D_2O . В H_2O на переориентацию и динамику водородных связей влияют ядерные квантовые эффекты, а в D_2O они пренебрежимо малы. Релаксация сети водородных связей происходит во многих временных масштабах, от фемтосекундных флуктуаций с участием нескольких молекул до пикосекундных процессов, которые включают разрыв и образование новых водородных связей. Собственное время жизни вибрации ОН-растяжения сильно и нелинейно изменяется от ≈ 100 фс до $\approx 1,5$ пс при возбуждении на красном и синем краях полосы ОН-растяжения соответственно. Увеличение чувствительности применяемых методов позволило возбуждать воду и через деформационное колебание молекулы воды, имеющее много меньшую интенсивность поглощения в ИК-спектре и существенно меньшую чувствительность к изотопному замещению по сравнению с ОН-растяжением. Для исследования воды применен целый комплекс методов линейной и нелинейной оптической спектроскопии, таких как ИК-спектроскопия методом накачки-зондирования (IR-pump-probe), (2D-IR), (3D-IR), 2D-Раман, 2D-Раман-ТГц и эхо-ЯМР спектроскопии, спектроскопия оптического эффекта Керра, а также спектроскопии рентгеновского рассеяния и поглощения, упругого и неупругого рассеяния нейтронов и др. Мощным методом нелинейной оптики, чувствительным к поверхностному состоянию системы, явилась спектроскопия с генерацией суммарной частоты (SFG и 2D-SFG). Исследования особенности релаксационных процессов в разных частотных и временных диапазонах показали важную роль низкочастотных коллективных возбуждений в системе ОН-связей, что указывает на перспективность исследований в ТГц-области. В воде, ограниченной наноразмерными рамками, сложности ее структуры и динамики многократно возрастают по сравнению с объемной водой. Обычно свойства воды в нанометровых порах отличны от объемной по структуре и динамике в зависимости от размера, формы, гидрофильно/гидрофобного баланса, электрического заряда и химического состава поверхности. С удалением от поверхности их свойства постепенно приближаются к объемным, однако, по-разному для вибрационных, трансляционных и ориентационных характеристик, а также по таким характеристикам, как, например, вязкость, диэлектрическая проницаемость и температура замерзания. В качестве матриц используют пористые носители с разным размером пор и химическим составом прилегающей к водной среде поверхности, обращенные мицеллы поверхностно-активных веществ и липидов, таблетки белков, полимеров и других соединений с разной степенью обводненности. Для регенеративной медицины важны скаффолды – это трехмерные пористые или волокнистые матрицы, на которых формируются структуры из биоактивных веществ.

Влияние ζ -потенциала и размера дисперсной фазы малорастворимых соединений металлов на эффективность их совместного извлечения из концентрированных растворов электролитов методом электрофлотации в присутствии ПАВ

В.А. Бродский¹, Ю.О. Малькова¹, В.А. Колесников¹

*1- Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Основной адрес электронной почты автора: vladimir_brodsky@mail.ru*

Электрофлотация - один из перспективных методов очистки отработанных технологических растворов от малорастворимых соединений металлов. Введение в обрабатываемые растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) позволяет повысить эффективность электрофлотационного процесса [1, 2]. Цель исследований – установление влияния природы ПАВ на электрокинетический потенциал ζ (мВ), дисперсность d_{cp} (мкм) и эффективность электрофлотационного извлечения α (%) суммы малорастворимых соединений металлов (Fe(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Zn(II)) из растворов электролитов. В растворы добавлялись ПАВ различной природы (5 мг/л): polyethyleneglycol (PEG-1500, неионный), sodium dodecyl sulfate (SDS (NaDDS), анионный), alkyl dimethyl(2-hydroxyethyl) ammonium chloride (KATINOL, катионный). Суммарная концентрация металлов – 200 мг/л, масс. соотношение - 1:1. Электролит – раствор 50 г/л Na₂SO₄ и NaCl, масс. соотношение - 1:1.

Показано, что введение в растворы ПАВ приводит к изменению поверхностных характеристик дисперсной фазы, что может приводить как к увеличению эффективности процесса электрофлотации, так и полностью его подавлять (Рис. 1).

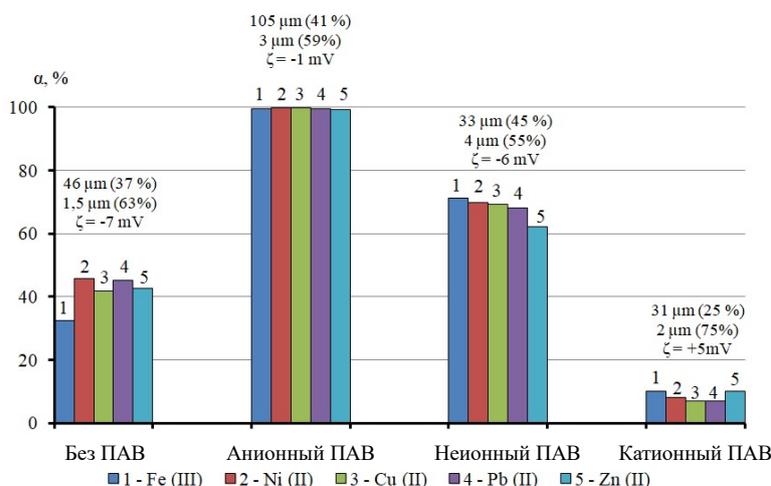


Рисунок 1. Влияние ПАВ анионного, катионного и неионного типов на поверхностные характеристики и степень извлечения суммы малорастворимых соединений металлов, pH = 9,5 – 10,5; τ процесса = 10 мин.; $i_v = 0,4 \text{ A/л}$.

В присутствии анионного ПАВ эффективность извлечения металлов повышается более чем в 2 раза, α по всем металлам превышает 99%. В присутствии неионного ПАВ процесс протекает менее эффективно, α достигает 62-70%. Катионный ПАВ подавляет процесс электрофлотации, α не превышает 10% по всем металлам, что значительно ниже, чем в растворе без ПАВ. Это можно объяснить влиянием ПАВ на поверхностные характеристики дисперсной фазы. В присутствии ПАВ анионного типа происходит двукратное укрупнение частиц, заряд стремится к изоэлектрическому значению. В присутствии катионного ПАВ происходит увеличение содержания мелкодисперсной фазы с размером до 2 мкм, заряд приобретает положительное значение, что может негативно влиять на процесс флокуляции и электрофлотации в целом.

[1] J. Bratby Coagulation and Flocculation in Water and wastewater Treatment. IWA Publishing, London, Seattle, 450 (2006).

[2] N.D. Tzoupanos, A.I. Zouboulis. Coagulation–flocculation processes in water/wastewater treatment: the application of new generation of chemical reagents. 6th IASME/WSEAS international conference on heat transfer, thermal engineering and environment (HTE'08), 309 (2008).

Образование в водной среде гидратированных электронов при тепловом электромагнитном воздействии

В.И.Брусков, В.И.Емельяненко, А.В.Черников, А.М.Усачева, В.Е. Иванов

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН,

г.Пушино, Московская обл.

E.mail: bruskov_vi@rambler.ru

Ранее была предложена и рассмотрена концепция водной среды как открытой неравновесной и активной среды способной накапливать и выделять энергию под воздействием теплового электромагнитного излучения [1]. Оно приводит к разрыву химических связей и образованию различных радикальных продуктов в результате сопряженных цепных электрон-радикальных реакций. В частности, был детально рассмотрен синглет кислородный эффект при тепловом воздействии на воду. В данной работе экспериментально показано образование в водной среде гидратированных электронов в температурном диапазоне от 10 до 80°C и влияние на этот процесс дейтерированной воды в широком диапазоне концентраций. В соответствие с опубликованными данными [2] спектр гидратированного электрона представлен в виде двух полос поглощения при 738 и 836 нм. Этот спектр эмпирически аппроксимируется гауссовой зависимостью в низкотемпературной области и лоренцевской при высоких значениях энергий. При увеличении температуры происходит близкое к линейной увеличение поглощения существенно более выраженное при 845 нм по сравнению с 740 нм и небольшой сдвиг каждой полосы в сторону больших энергий. При повышении содержания D₂O от нулевого до 100% значений происходит значительное увеличение поглощения гидратированных электронов примерно в равной степени для обеих полос. Поскольку присутствие D₂O в воде существенно увеличивает время жизни синглетного кислорода увеличение количества гидратированных электронов свидетельствует о взаимосвязи этих двух процессов.

Полученные нами результаты образования гидратированных электронов согласуются со следующими основными процессами. В результате разрыва связи в молекуле H₂O происходит образование H[•] и OH[•] радикалов. В свою очередь, H[•] радикал приводит к образованию гидратированного электрона двумя способами: 1. H[•] → H⁺ + e⁻ и 2. H[•] + OH⁻ → H₂O + e⁻. При этом предполагается, что образуется спин-спаренное состояние диэлектрона, которое является более стабильным и энергетически выгоднее, чем два одноэлектронных состояния [3]. Таким образом, полученные результаты соответствуют представленным в работе [1] механизмам кавитации в нанопузырьках воздуха в водной среде (бабстонах) приводящим к образованию синглетного кислорода и других радикальных продуктов, включая образование гидратированных электронов и тесную взаимосвязь сопряженных электрон-радикальных реакций происходящих при тепловом электромагнитном воздействии.

[1] V.I.Bruskov, A.V.Chernikov, V.E.Ivanov, E.E.Karmanova, C.V.Gudkov. Formation of the Reactive Species of Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous Solutions under Physical Impacts. Physics of Wave Phenomena V.28 pp. 103-106, 2020.

[2] V.S.Langford, A.J. McKinley, T.I.Quickenden. Temperature dependence of the visible-nearinfrared absorption spectrum of liquid water. J. Phys.Chem. A. V.105 pp. 8916-8921, 2001.

[3] R. N. Bamet, R. Giniger, O. Cheshnovsky, U. Landman. J. Phys.Chem. A. V.115 pp. 7378-7391, 2011.

Роль встряхивания жидкого образца в динамике набухания полимерной мембраны; кювета ограниченного объема

П.Н. Болоцкова², Н.Ф. Бункин^{1,2}, М.С. Кирьянова², В.А. Козлов^{1,2},
Р.С. Сафроненков²

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
2- Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005 Москва,
2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

e-mail: nbunkin@kapella.gpi.ru

Данная работа мотивирована рядом особенностей, которые проявляются при набухании полимерной мембраны Нафийон™ в воде. Как показано в монографии [1], при набухании Нафийона в водной суспензии коллоидных частиц микронного размера последние отталкиваются от твердой полимерной поверхности на расстояние порядка сотен микрон. Область, свободная от коллоидных микросфер, была названа «исключенной зоной» (Exclusion Zone, EZ). В работе [1] эффект выталкивания микросфер связывают с «аномальным» состоянием (четвертой фазой) воды вблизи поверхности Нафийона. Чтобы получить более детальное представление об эффекте выталкивания микросфер, мы исследовали набухание Нафийона в кювете, расстояние между окнами в которой было порядка толщины самой мембраны, т.е. пространство для формирования "четвертой фазы воды" было ограничено размером кюветы. Оказалось, что при погружении исходно сухого (безводного) Нафийона в воду происходит "разматывание" полимерных волокон в объем окружающей жидкости; этот эффект был ранее описан в работе [2]. Поскольку волокна Нафийона обладают исходно гидрофобными свойствами, и эти волокна упираются в окна кюветы, в системе возникает поле сдвиговых напряжений, и молекулы воды, оказавшиеся в области между "напряженными" гидрофобными волокнами, эффективно выталкиваются из этой области, что приводит к формированию свободной от воды полости между окнами кюветы и полимерной мембраной. Эффект формирования полости обуславливает специфику режима набухания полимера: набухание начинается в областях кюветы, где отсутствует полость. В этих областях размотанные в объем жидкости волокна Нафийона приобретают гидрофильные свойства, внутрь этих областей проникает вода, и полость схлопывается. Поскольку в ИК-диапазоне излучение поглощается молекулами воды, по мере схлопывания полости коэффициент пропускания кюветы с жидкостью и мембраной в этом диапазоне со временем уменьшается. Динамика схлопывания полости изучалась с помощью Фурье ИК-спектроскопии. Оказалось, что эта динамика зависит от изотопного состава воды, ионных добавок и предварительной обработки воды. В частности, было получено, что динамика скорость схлопывания отличается для воды, которая была подвергнута интенсивному встряхиванию на виброплатформе. По измерению динамики схлопывания полости было измерено время релаксации, в течение которого вода теряет свойства, приобретенные в результате встряхивания.

[1] G.H. Pollack, *The Fourth Phase of Water*; Ebner and Sons Publishers: Seattle (2013).

[2] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, B.W. Ninham, E.V. Uspenskaya, S.V. Gudkov, Near-surface structure of Nafion in deuterated water, *J. Chem. Phys.*, 149, 164901 (2018).

Позитронная спектроскопия доказывает наноэмульсионный характер водных растворов одноатомных спиртов

П. С. Степанов¹, С. В. Степанов², В. М. Бяков^{2,3}

1- Национальный ускорительный центр им. Томаса Джефферсона (JLab),
12000 Jefferson Ave, Newport News, VA 23606,

2- НИЦ «Курчатовский Институт» - Институт теоретической и экспериментальной физики,
117218, Москва, Б. Черемушкинская, 25

3- Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., 9, 125047 Москва

byakov@itep.ru

Выявление наногетерогенной структуры жидких смесей представляет собой трудную проблему для обычно применяемых методов исследования. Мы полагаем, что успешному ее решению поможет привлечение позитронной спектроскопии. Дело в том, что агломераты молекул воды и других химических соединений часто способны локализовать внутри себя атомы позитрония (Ps) или же одного из двух его предшественников (квазисвободный электрон (e_{qf}^-) и позитрон (e_{qf}^+)). Это делает позитронную спектроскопию весьма чувствительной к присутствию агломератов в растворе.

Нанокластеры, сформированные более полярными молекулами одного из компонентов смеси выступают как ловушки квазисвободных термализованных электронов, возникающих в треке быстрого позитрона, а иногда и его самого. Происходящая в результате такого процесса пространственная сепарация предшественников атома Ps подавляет реакцию его образования: $e_{qf}^+ + e_{qf}^- \Rightarrow Ps$.

Второй эффект, проистекающий из-за наличия гетерогенной структуры, состоит в вытеснении заключенного в нанопузырьке атома Ps в менее полярную фазу, где поверхностное натяжение оказывается, как правило, меньше. Это проявляется в увеличении времени жизни орто-Ps в том интервале концентраций компонентов смеси, для которого характерна наногетерогенная структура.

В настоящем сообщении мы показываем как, используя обе указанные особенности поведения позитронов и позитрония, можно установить наногетерогенный характер структуры раствора на примере анализа данных по $e+e^-$ аннигиляции в бинарных смесях вода – 1-пропанол. В этой системе ортопозитроний, начиная уже с мольных долей пропанола $x_{PrOH} > 0.1$, оказывается в окружении молекул PrOH и характеризуется временем жизни ≈ 3 нс, соответствующим чистому спирту. Добавление в систему ионов Co^{2+} ($CoCl_2$) в концентрации 0.4 М не меняет время жизни ортопозитрония при $0.1 < x_{PrOH} < 0.4$. Это значит, что ионы Co^{2+} локализуются в водной фазе, не могут попасть в спиртовые агломераты и реагировать там с атомами орто-Ps.

Для подтверждения результатов позитронной спектроскопии мы привлекаем дополнительные данные по концентрационным зависимостям интенсивности рассеяния света, радиационно-химических выходов, форме оптического спектра сольватированного электрона, вязкости, сжимаемости, скорости звука и парциального молярного объема н-пропанола.

[1] П. С. Степанов, В. М. Бяков и А. Г. Залужный «Применение позитронной спектроскопии для выявления наноразмерных структур в жидких смесях. Выявление наноагломератов н-пропанола в его водных растворах». Журнал физической химии. Т. 88. No 4. С. 672-678. (2014) DOI: 10.7868/S004445371404030X

[2] P. S. Stepanov, V. M. Byakov and A. G. Zaluznyi "Application of Positron Spectroscopy for the Detection of Nanostructures in Water—Alcohol Mixtures". ACTA PHYSICA POLONICA A. Vol. 125. No 3. P. 767-769 (2013) DOI: 10.1134/S003602441404027X

Гидратация иона диклофенака: экспериментально-расчетный поиск анионных пар

А.В. Шишкина¹, М.В. Венер²

1- Северный (Арктический) Федеральный Университет им. М.В. Ломоносова, набережная
Северной Двины, 17163002, г. Архангельск, Россия

2- РХТУ им. Д.И. Менделеева, Миусская площадь 9, 125047 Москва, Россия

mikhail.vener@gmail.com

Самоассоциация органических ионов в водных растворах является актуальной темой [1, 2]. Обычно исследуются органические ионы, хорошо растворимые в воде: ионы гуанидиния [1] и протонированные катионы акридина [2] и др. Многие лекарственные соединения плохо растворимы в воде и их самоассоциация исследована значительно хуже. Нами был выбран диклофенак натрия (NaDN), так как его водные растворы были изучены ранее экспериментальными и теоретическими методами [3]. С экспериментальной точки зрения, плохая растворимость NaDN делает невозможным исследование концентрированных растворов, в которых обычно преобладают ионные пары (Таблица 1 в [2]). С точки зрения метода *ab initio* молекулярной динамики (МД), плохая растворимость требует использования больших ячеек (растворенное вещество и ~ 1000 молекул воды) [3], по сравнению с небольшими ячейками (растворенное вещество ~ 50 молекул воды), для хорошо растворимых веществ [4]. В результате водные растворы NaDN моделировались методами МД с классическими силовыми полями, что обуславливало использование приближенных подходов в расчетах ИК и УФ спектров (дискретно-континуальный метод и приближение микросольватации).

В данной работе рассматривались водные растворы NaDN (0,63%), приготовленные из NaDN (1,25%) посредством смешения с водой или растворами со сверхвысоким разведением NaDN и сверхвысоким разбавлением воды. Исследование положения и формы первого обертона молекул воды ($6000 - 8000 \text{ см}^{-1}$), а также положения и интенсивности двух максимумов поглощения в УФ области (262 и 200 нм) привело к выводу о самоассоциации сольватированных анионов дикофенака в изучаемых растворах.

В МД расчетах использовались параметры аниона диклофенака (DN^-), подготовленные с помощью [5]. Вода описывалась моделью SPC/E. Детали МД расчетов приведены в работе [3]. Расчеты «суперячейки» $2 \times 1 \times 1$, содержащей 2 молекулы NaDN и 2000 молекул воды, показали, что на МД траектории есть участки (~ 100 пс), на которых расстояние между атомами азота двух DN^- варьируется между 5 и 7 Å. Таким образом, существует равновесие между анионом и димером DN^- . Полученная из МД траектории структура димера DN^- , гидратированная шестью молекулами воды [3], оптимизировалась методом B3LYP-D3/6-311++G** в приближении РСМ (вода). Данная структура является устойчивой, что доказано отсутствием мнимых частот. УФ спектры систем $(\text{DN}^-)3\text{H}_2\text{O}$ и (димер $\text{DN}^-)6\text{H}_2\text{O}$ были рассчитаны методом TD-DFT, CAM-B3LYP/PVTZ в приближении РСМ(вода). Полученные значения двух «нижних» переходов, характеризующихся максимальными значениями силы осциллятора у $(\text{DN}^-)3\text{H}_2\text{O}/(\text{димер } \text{DN}^-)6\text{H}_2\text{O}$ составили 265/262 и 198/200 нм, соответственно. Согласно расчетам TD-DFT, положения максимумов поглощения в УФ области у гидратированного мономера и димера очень близки, однако, значения силы осциллятора заметно отличаются. Этот результат был использован при интерпретации зависимости положения и интенсивности максимумов поглощения в УФ области исследуемых растворов.

[1] M.J. Hebert, D.H. Russel, Hydration of Guanidinium Ions: An Experimental Search for Like-Charged Ion Pairs, J. Phys. Chem. Lett. 10 1349-1354 (2019).

[2] I.G. Shenderovich, The Partner Does Matter: The Structure of Heteroaggregates of Acridine Orange in Water, Molecules 24 2816 (2019).

[3] E. O. Levina, N. V. Penkov, N. N. Rodionova, S. A. Tarasov, D. V. Barykina, M. V. Vener, Hydration of the carboxylate group in anti-inflammatory drugs. ATR-IR and computational studies of aqueous solution of sodium diclofenac, ACS Omega, 3, 302-313 (2018).

[4] J. Sun, D. Bousquet, H. Forbert, D. Marx, Glycine in aqueous solution: solvation shells, interfacial water, and vibrational spectroscopy from *ab initio* molecular dynamics, J. Chem. Phys. 133 114508 (2010).

[5] <http://zarbi.chem.yale.edu/ligpargen/>

Влияние щелочного состава жидкой субфазы на морфологию ленгмюровских плёнок Нафiona

В.Е. Асадчиков¹, Н.Ф. Бункин², В.В. Волков¹, Ю.О. Волков¹, А.Д. Нуждин¹,
Б.С. Роцин¹, Н.Д. Стёпина¹, А.М. Тихонов³

1- ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Ленинский пр-т, 59, Москва, 119333

2- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова, 38, Москва, 119991

3- Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, ул. Косыгина, 2 стр. 4, Москва, 119334

email: volkov.y@crys.ras.ru

Нафion — торговое название сополимера фторопласта (из группы иономеров), применяемого для изготовления электролитических мембран [1]. Специфические амфифильные свойства молекулы-мономера Нафiona обусловлены присутствием в её структуре главной перфторуглеродной цепи и гидрофильных боковых цепей с сульфоновыми группами. Согласно теоретическим расчётам, ионная проводимость мембраны из Нафiona зависит от морфологии и локальной структуры плёнки [2]. В свою очередь, исследования структуры плёнок, сформированных ленгмюровским методом, показывают, что их морфология в значительной мере определяется составом субфазы подложки. В частности, агрегация боковых цепей приводит к формированию трубчатых мицелл с большим временем релаксации [3].

Авторы представляют результаты исследования структуры плёнок Нафiona на жидких подложках с различной концентрацией щёлочи методом рентгеновской рефлектометрии. Калиброванный объём спиртового раствора Нафiona наносился капельным методом на поверхность жидкой субфазы: деионизованной воды и раствора NaOH 0.05 моль/л (pH ≈ 11.3). Образцы были приготовлены в герметизируемой камере с рентгенопрозрачными окнами по методике, описанной в [4]. Измерения угловых зависимостей коэффициента зеркального отражения рентгеновского излучения проводились на дифрактометре с подвижной системой излучатель-детектор [5]. Обработка полученных рефлектометрических данных и расчёт распределений объёмной электронной концентрации по глубине проводились в рамках модельно-независимого подхода [6]. Форма и характерный размер мицелл Нафiona дополнительно контролировались методом малоуглового рентгеновского рассеяния [7]. Восстановление формы молекул по кривым МУРР было проведено методом *ab initio* в программном пакете ATSAS [8].

Согласно рассчитанным распределениям электронной концентрации, плёнки Нафiona, сформированные на щелочном растворе NaOH, имеют существенно более высокую плотность, чем плёнки на поверхности деионизованной воды. Предположительно, присутствие щёлочи в объёме субфазы приводит ко вхождению ионов натрия и гидроксил-ионов в гидрофильную область мономера и, как следствие, перестроению гидрофильно-гидрофобного баланса молекулы. Это обеспечивает формирование прочного монослоя на границе раздела фаз. Таким образом, подтверждено, что степень гидратации Нафiona определяет различия в морфологии формируемой плёнки.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования России в рамках Государственных заданий указанных институтов.

[1] Heitner-Wirguin, C. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications // J. Membr. Sci. 120, 1–33 (1996).

[2] Jang, S. S., Molinero, V., Çağın, T. and Goddard III, W.A., Nanophase-Segregation and Transport in Nafion 117 from Molecular Dynamics Simulations: Effect of Monomeric Sequence // J. Phys. Chem. B, 108, 3149–3157 (2004).

[3] Bass, M., Berman, A., Singh, A., Kononov, O. And Freger, V. Surface-Induced Micelle Orientation in Nafion Films // Macromolecules, 44, 2893–2899 (2011).

[4] Тихонов А.М., Асадчиков В.Е., Волков Ю.О., Роцин Б.С., Монахов И.С., Смирнов И.С. Кинетика формирования фосфолипидного мультислоя на поверхности кремнезоля // Письма в ЖЭТФ 104, 880 (2016).

[5] Асадчиков В.Е., Бабак В.Г., Бузмаков А.В. и др. Рентгеновский дифрактометр с подвижной системой излучатель-детектор // ПТЭ 3, 99–107 (2005).

[6] Kozhevnikov, I. V., Peverini, L. and Ziegler, E. Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film // Phys. Rev. B, 85, 125439 (2012).

[7] D. I. Svergun, P. V. Konarev, V. V. Volkov et. al. // J. Chem. Phys. 113, 1651 (2000).

[8] D. I. Svergun, Restoring low resolution structure of biological macromolecules from solution scattering using simulated annealing // Biophys. J. 76, 2879–2886 (1999).

Ориентация молекул воды вблизи поверхности белка и липидной мембраны

В.П. Волошин

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

voloshin@kinetics.nsc.ru

Исследована ориентация молекул воды в компьютерных моделях вблизи поверхности белка SNase [1] и липидного бислоя DOPC [2]. Для описания текущих ориентаций молекул и определения углов между их внутренними и внешними векторами использовалась алгебра

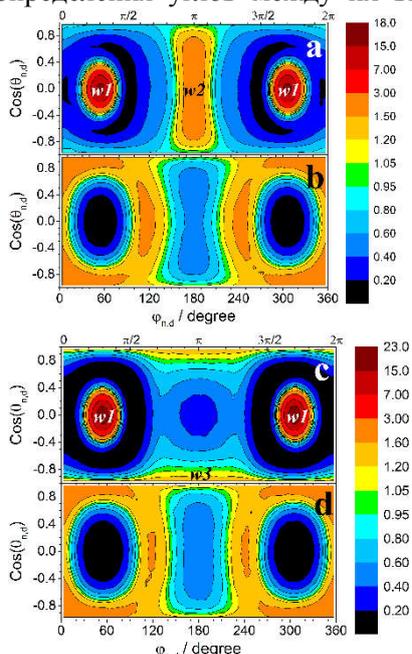


Рис.1 Распределения ориентаций молекул воды в сферических угловых координатах, описывающих направление на органику относительно вектора нормали n и дипольного момента d вблизи белка (a,b) и мембраны (c,d) в первой (a,c) и второй (b,d) оболочках.



Рис.2 Изображения ориентаций молекул, имеющих с атомами органики донорную водородную связь ($w1$), акцепторную связь ($w2$) и гидрофобное взаимодействие ($w3$).

кватернионов [3]. Было показано, что вблизи органической молекулы можно выделить оболочки воды толщиной около 0.15 нм с принципиально разной ориентацией по отношению к органике. Ориентация молекулы была однозначно описана с помощью сферических угловых координат, которые вектор, направленный на поверхность органики, имеет во системе координат данной молекулы.

На Рис. 1 представлены распределения направлений на органику в сферических угловых координатах для воды вблизи SNase (a, b) и вблизи мембраны DOPC (c, d), на расстояниях от поверхности до 0.15 нм (a, c) и от 0.15 до 0.3 нм (b, d). Здесь θ – угол между направлением на органику и вектор нормали, φ – между проекцией этого направления, перпендикулярной вектору нормали, и дипольный момент. Распределение окрашено соответственно отношению вероятности данной ориентации к средней вероятности. В обеих моделях в первых оболочках главные максимумы распределений образуют молекулы воды с ориентацией $w1$, в которой вектор ОН направлен к поверхности органики, а именно к атому кислорода, с которым данные молекулы образуют донорную водородную связь. Максимум $w2$ вблизи белка составляют молекулы, обращённые к нему неподелёнными парами электронов и образующие акцепторную связь с группой NH положительно заряженных аминокислот. В DOPC нет атомов для создания акцепторных связей, и потому нет максимума $w2$. Взаимодействие воды с СН-группами в головах липидов является гидрофобным, ему соответствует ориентация $w3$. Все ориентации изображены на Рис. 2.

Во вторых оболочках (Рис.1 b и d) распределения выглядят совсем иначе. На месте ориентаций $w1$ и $w2$ расположены минимумы. Видимо, молекулы второй оболочки связаны с молекулами первой оболочки водородными связями, а потому имеют отличную от них ориентацию. Ориентация $w2$ внутри H-сетки хорошо согласуется с $w1$, а потому во второй оболочке мембраны есть запрет и на эту ориентацию. Молекулы с ориентацией $w3$ водородных связей с органикой не имеют, они хуже вписаны в H-сетку, и потому запрета на такую ориентацию во второй оболочке нет.

[1] V. Voloshin, N. Smolin, A. Geiger, R. Winter, N. Medvedev. Dynamics of TMAO and urea in the hydration shell of the protein SNase, Phys. Chem. Chem. Phys., 21, pp.19469-19479, (2019), DOI:10.1039/C9CP03184G

[2] В.П. Волошин, А.В. Ким, Е.А. Шелепова, Н.Н. Медведев, «Определение границы между липидным бислоем и водой», Журн. структ. химии, т. 59, 1, стр. 101-110, (2018).

[3] В.П. Волошин, Ю.И. Наберухин, Описание вращательных движений молекул в компьютерных моделях воды с помощью кватернионов, РЭНСИТ, 12(1), стр.69-80, (2020); DOI: 10.17725/rensit.2020.12.069.

О способе выявления особенностей пространственной структуры супрамолекулярных систем водных растворов

Ю.М. Горовой

ФБГОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»;
150065, Россия, г. Ярославль, ул. Сосновая, д.10, кв. 103

gorovoyj@mail.ru

Водные растворы являются неравновесными (метастабильными) многокомпонентными и многофазными сложными системами, содержащими супрамолекулярные структуры. Экспериментально доказано, что водные растворы высоких разведений могут содержать примеси [1], ассоциаты [2]. Наличие супрамолекулярных структур в водных растворах высоких разведений приводит к появлению аномалий различных физических свойств этих растворов [2,3]. Однако эти аномалии никак не характеризуют особенности пространственной структуры супрамолекулярных систем водных растворов высоких разведений и не дают ответа на вопрос: существует ли сходство между супрамолекулярной структурой исходного вещества и супрамолекулярной структурой водных растворов высоких разведений, полученных на основе этого вещества.

Предложен способ установления такого сходства посредством реакции множественного распознавания, в которой исходное вещество служит лигандом, взаимодействующим с рецептором. Сходство супрамолекулярной структуры исходного вещества и супрамолекулярной структуры водного раствора высоких разведений устанавливаются по параметрам предорганизации. При взаимодействии супрамолекулярной структуры водного раствора высоких разведений с рецептором происходит изменение конфигурации рецептора (предорганизация), результат которой – повышение эффективности реакции множественного распознавания лиганд – рецептор. Предорганизация происходит только при сходстве супрамолекулярных структур лиганда (исходного вещества) и водного раствора высоких разведений. Глубина предорганизации связана с глубиной деформации фазового пространства Гиббса системы лиганд - рецептор, которую характеризует термодинамическая координата изменения стационарного энергетического состояния сложной системы [3].

Получена оценка величины этой термодинамической координаты по разности энтропий системы лиганд – рецептор с предорганизацией и без предорганизации. Получена оценка этой термодинамической координаты на основе изменения спектральных характеристик излучения системы лиганд – рецептор, произошедших в результате предорганизации.

Проведены оценки глубины предорганизации на основе термодинамики супрамолекулярных систем [4] на основе результатов экспериментов [5]. Для лиганда – антитела к белку S 100 и гидрокатринтаминовых рецепторов человека 5 NT1F и 5 NT2B получены значения селективности предорганизации соответственно 2,42 и 2,31. Значения свободной энергии комплексообразования предорганизации соответственно -1,9 кДж/моль и -1,8 кДж/моль.

Таким образом, наличие предорганизации реакции множественного распознавания, в которой исходное вещество служит лигандом, является критерием сходства между супрамолекулярной структурой исходного вещества и супрамолекулярной структурой водного раствора высоких разведений, полученного на основе этого вещества.

[1] И.А. Щербаков, Особенности концентрационных зависимостей примесей в конденсированных средах, Сборник трудов второй всероссийской конференции Физика водных растворов, стр. 8, (2019).

[2] А.И. Коновалов, И.С. Рыжкина, Л.И. Муртазина, Физико-химическое обоснование свойств разбавленных водных систем биологически активных веществ, Сборник трудов второй всероссийской конференции Физика водных растворов, стр. 11, (2019).

[3] Ю.М. Горовой Термодинамическое описание метастабильных состояний и взаимодействий супрамолекулярных структур водных растворов, Сборник трудов второй всероссийской конференции Физика водных растворов, стр. 72, (2019).

[4] Дж.В. Стил и Дж.Л. Этвуд, Супрамолекулярная химия Т. 1, (ИКЦ «АКАДЕМКНИГА»), глава 1, (2007).

[5] E.A. Gorbunov, I.A. Ertuzin, E.V. Kachaeva, S.A. Tarasov and O.I. Epstein, In vitro screening of major neurotransmitter systems possibly involved in the mechanism of antibody to S 100 protein in released-active form, Neuropsychiatric Disease and Treatment, 11, p. 2837-2846, (2015).

Сегрегация компонентов раствора межфазной границей

А. П. Гуськов

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432, Россия.

E-mail: guskov@issp.ac.ru

Известное стационарное решение уравнение конвективной диффузии при фазовых переходах дает постоянную концентрация твердого раствора [1]. На таком решении строится теория сегрегации компонентов раствора межфазной границей Бартона Прима Сликтера (БПС) [1]. В экспериментах по кристаллизации слоя водного раствора красителя наблюдалось практически полное оттеснение красителя межфазной границей [2]. Такую сегрегацию теория БПС не объясняет. В предлагаемой работе в уравнении стационарной диффузии учитывается давление. Появление давления при диффузии компонентов объясняется просто. При перемещении компонентов возникают силы Архимеда, связанные с разными парциальными объемами частиц компонентов. На межфазной границе должно выполняться условие непрерывности переноса количества движения компонентов. Это условие формулируется из закона Фика. При решении диффузионных задач закон Фика используется для записи условия сохранения массовых потоков компонентов на межфазной границе. В работе показано, что условие равенства произведения парциальной гидродинамической скорости компонента раствора на его концентрацию не является условием сохранения массового потока на межфазной границе, как это принято считать, а является условием сохранения количества движения. Это следует из решения задачи диффузии на бесконечном интервале. В этом случае задача дает распределение концентрации, зависящее от пространственной переменной в обеих фазах. Но массовые потоки компонентов фаз в таком решении получаются различными. Массовые потоки получаются равными только в двух частных случаях. В случае равновесия, который является тривиальным, и в случае, который формально совпадает с известным решением работы [2]. Чтобы получить решение, удовлетворяющее условию равенства фазовых массовых потоков, необходимо поставить задачу на конечном отрезке и использовать условие равенства массовых потоков компонента фаз вторично, без привлечения обобщенного закона Фика. В результате получается решение, которое качественно отличается от известных решений стационарного распределения концентрации. В работе получено такое решение. В задаче на внешней конечной границе z_0 жидкого раствора задается постоянное

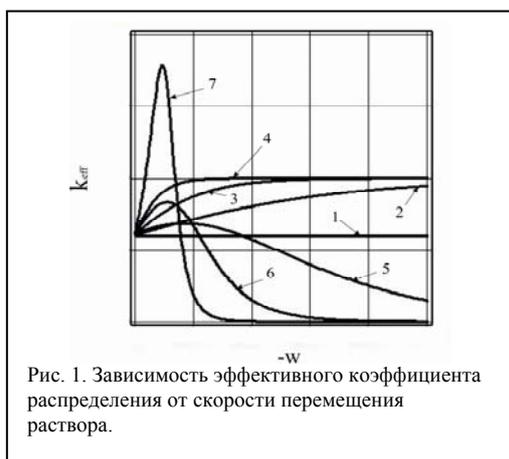


Рис. 1. Зависимость эффективного коэффициента распределения от скорости перемещения раствора.

значение концентрации компонентов раствора. Протяженность твердого раствора предполагается бесконечной. На межфазной границе задается малое отклонение химического потенциала от равновесного значения и вводится кинетика присоединения частиц компонентов раствора к растущей твердой фазе. В результате получается решение, которое качественно отличается от известных стационарных распределений концентрации. Чтобы показать это различие обратимся к эффективному коэффициенту сегрегации k_{eff} , который в теории БПС определяется как отношение концентрации компонента на межфазной границе твердой фазы к заданной концентрации того же компонента жидкой фазы на определенном расстоянии z_0 от межфазной

границы. Пример зависимости k_{eff} теории БПС от z_0 показан на рисунке 1, (кривые 2-4). Кривые 5-7 показывают аналогичную зависимость рассматриваемой здесь задачи. При $z_0 = 0$ коэффициенты в обоих случаях равны равновесному коэффициенту распределения. Зависимости качественно отличаются. Объяснение очевидно. В предложенном решении появляется дополнительная степень свободы – давление, которое влияет на сегрегацию компонентов раствора межфазной границей.

[1] A. Guskov, L. Nekrasova. Journal of Crystallization Process and Technology. . N 3, p. 170 – 174, (2013).

[2] Kennet A. Jackson. The Interface Kinetics of Crystal Growth Processes. Willey-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, гл. 7-11 (2004).

Влияние изотопного состава водного окружения на вероятность возникновения открытых состояний в молекуле ДНК

А.А. Елкина^{1,2}, М.И. Дроботенко¹, А.А. Свидлов^{1,2}, С.С. Джимаков¹

1- Кубанский государственный университет, Россия, 350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149

2- ФИЦ Южный научный центр РАН, Россия, 344006 Ростов-на-Дону, просп. Чехова, 41

jimack@mail.ru

Возникновение открытых состояний в молекуле ДНК является облигатным условием, обеспечивающим ее функциональную активность, в том числе облегчающим специфические межмолекулярные ДНК-белковые взаимодействия в процессе транскрипции, фолдинга и репликации. Учитывая, что значительная часть ДНК в эукариотической клетке находится в конденсированном состоянии и связана с гистонами, исследование ее молекулярной динамики *in vivo* существенно затруднено, поэтому целесообразным представляется изучение открытых состояний в молекуле ДНК с помощью математического моделирования [1]. Последнее удобно для аналитического исследования, так как позволяет изучать ДНК в значительно более длительные временные периоды по сравнению с ее молекулярной динамикой *in vivo*.

Для моделирования процессов расплетения двойной спирали ДНК и образования открытых состояний будем использовать математическую модель, описывающую вращательное движение азотистых оснований вокруг сахаро-фосфатной цепочки молекулы ДНК. При построении такой модели используется аналогия между молекулой ДНК и механической системой, состоящей из двух цепочек взаимосвязанных маятников: вращающимся маятникам соответствуют азотистые основания, а сахаро-фосфатные цепочки молекулы ДНК – упругой нити, к которой прикреплены эти маятники; водородной связи пары комплементарных азотистых оснований эквивалентна упругая связь соответствующих маятников. Поведение такой механической системы, состоящей из n пар маятников, описывается задачей Коши для системы $2n$ обыкновенных дифференциальных уравнений [2,3].

В докладе представлены данные математического моделирования возникновения открытых состояний между азотистыми основаниями в гене *D. melanogaster* при замещении атома протия на дейтерий [4]. Установлено, что в физиологическом диапазоне концентраций дейтерия замены протия на дейтерий увеличивают вероятность разрыва связи между комплементарными азотистыми основаниями на 0,22-0,60%, что отражает его способность замедлять скорость считывания генетической информации в процессах транскрипции, тогда как в условиях, ослабляющих силу межспиральных водородных связей в молекуле ДНК, замена атома протия на дейтерий увеличивает частоту возникновения открытых состояний, увеличивая вероятность модификации азотистых оснований при воздействии повреждающих факторов внешней среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда, проект № МФИ-20.1-36.

[1] А. С. Шигаев, О. А. Пономарёв, В. Д. Лахно Теоретические и экспериментальные исследования открытых состояний ДНК, Математическая биология и биоинформатика 8 (2), С. 553 (2013).

[2] L. V. Yakushevich, L. A. Krasnobaeva, Biophysics 61 (2), 241 (2016).

[3] Basov A., Drobotenko M., Svidlov A., et al. Inequality in the frequency of the open states occurrence depends on single $^2\text{H}/^1\text{H}$ replacement in DNA // *Molecules*. Volume 25(16), P. 3753. (2020). DOI: 10.3390/molecules25163753

[4] С.С. Джимаков, А.А. Свидлов, А.А. Басов и др. Влияние единичных замен протия на дейтерий в молекуле ДНК на возникновение открытых состояний // *Биофизика*. 63(4), С. 643–647. (2018).

Обеспечение единства измерений целевого компонента в различных водных матрицах

В.И. Добровольский, Н.Г. Оганян

*ФГУП «ВНИИФТРИ», 141570, Московская область, Солнечногорский район, г.п. Менделеево
mera@vniiftri.ru*

Уже давно в рамках Международного бюро мер и весов (BIPM) неоднократно поднимают вопрос влияния матрицы (компонентов матрицы) на результат измерений целевого компонента (measurand), в особенности в сфере химии и биологии. Для разработки и продвижения глобальной сопоставимости измерений в сфере: научных открытий и инноваций, промышленного производства и международной торговли, повышения качества жизни и сохранения глобальной окружающей среды, в рамках BIPM проводятся очень много сличений по определению целевого компонента в различных матрицах, в том числе в водных растворах. К примеру, участие национальных метрологических институтов (НМИ) различных стран в трех сличениях по определению тяжелых металлов в таких матрицах как питьевая, речная и морская вода масс-спектрометрическим методом, показала, что результаты у одних и тех же институтов в разных матрицах были не одинаковыми. Согласно исследованиям ученых, наличие некоторых металлов или органических соединений в анализируемой среде может исказить результат измерения реального содержания целевого компонента. Подобные эффекты наблюдаются и в измерениях pH и рХ в водных растворах, в частности, ученые утверждают, что морская вода сильно искажает реальное значение определяемой характеристики и споры ученых в этом направлении все еще продолжаются.

В большинстве случаев точность измерений находится в обратной зависимости от сложности матрицы. Так, к примеру использование стандартного образца глюкозы в воде для его обнаружения в такой матрице как молоко может дать сильно искаженные результаты. При использовании одного и того же масс-спектрометрического метода методика определения тяжелых металлов в коже или печени крупного скота или в пищевых добавках отличается от методики определения тех же металлов в чистой воде. Искажается реальная картина содержания частиц в жидкости/в водной среде при наличии пузырьков (fine bubble). На практике существует огромное количество подобных примеров. Как следствие – неверно настроенные измерительные приборы, приводящие к множеству ошибок при тестировании продуктов питания, в клинической диагностике, в контроле эко-состояния окружающей среды и др.

С учетом вышеизложенного, метрологи уделяют особое внимание исследованиям ученых, направленных на изучение физико-химических процессов в сложных системах, с целью увеличения точности измерений. Разрабатываются и реализовываются соответствующие стандартные образцы с матрицей, наиболее приближенной к изучаемому (тестируемому) объекту для правильной градуировки и юстировки измерительного оборудования при производстве и эксплуатации. В настоящее время, для разграничения калибровочных и измерительных возможностей метрологических институтов в различных матрицах, в базе данных BIPM ввели специальную графу для химиков и биологов – матрица. В этой графе указывается конкретная матрица, в которой проводились сличения, и в которой НМИ сумел доказать свои возможности.

Ученые-метрологи ФГУП «ВНИИФТРИ» проводят совместные исследования с ведущими метрологическими институтами стран-членов BIPM и с научно-исследовательскими институтами России по увеличению точности измерений, в том числе за счет понимания происходящих в измеряемой системе процессов и определения влияния различных компонентов матрицы (к примеру, наличие побочных веществ и элементов в воде) на результат измерения целевого компонента, проводят свои исследования в максимально возможном количестве матриц путем.

Динамика межмолекулярных взаимодействий в воде

Дроздов А.В.

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: da@biophys.ru

Ранее в работе [1] при исследовании физико-химических свойств воды было выявлено, что физические характеристики воды подчиняются определенным закономерностям. Во всех экспериментах, независимо от используемого метода молекулярно-структурного анализа (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, кондуктометрия, СВЧ-радиометрия, ЯМР в магнитном поле Земли и др.), наблюдались близкие по значению и хорошо воспроизводимые периоды колебаний измеряемых величин. Значения этих периодов составляют: 1–3; 5–9; 10–13; 14–18; 20–28; 30–39; 41–55 и ~ 60 мин.

Для того чтобы в молекулярной системе наблюдался колебательный суммарный эффект внутри- и межмолекулярных преобразований, необходима синхронизация квантовых переходов между различными состояниями молекул. Прежде всего, необходимо добиться, чтобы эти переходы совершались во всех молекулах среды (или большей ее части) одновременно, синфазно. Квантовые переходы в молекулах должны быть в высокой степени когерентны.

Возможно, именно на это указывают полученные нами результаты. На рис. 1 представлена характерная динамика интегральной интенсивности ЯМР сигнала в магнитном поле Земли. Полученные результаты ЯМР экспериментов указывают на том, что процессы взаимных переходов между локальными структурными неоднородностями в воде – упорядочены или точнее квазипериодичны.

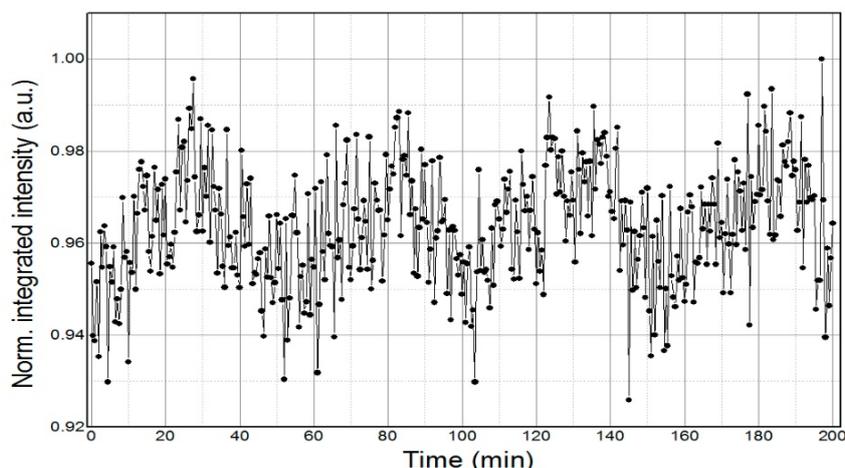


Рис. 1. Динамика интегральной интенсивности ЯМР сигнала в магнитном поле Земли [1].

Предлагаемый механизм отвечающий за изменения межмолекулярного взаимодействия в воде связан с двухкомпонентной моделью воды, предложенной С.М.Першиным. *Орто*- и *пара*-молекулы воды различаются по вращательным степеням свободы, что приводит к различному характеру их взаимодействия как друг с другом, так и в кластерах. Именно это различие, в рамках предлагаемой модели, и лежит в основе двухструктурной модели воды и связанной с ней структурной динамикой. Проведенные нами ЯМР эксперименты в магнитном поле Земли говорят о том, что наблюдаемая динамика изменения соотношения *орто*-/*пара*-молекул воды совпадает с динамикой физических характеристик воды (сила поверхностного натяжения, электропроводность и т.д.) [1].

Полученные результаты позволяют выдвинуть предположение, что в основе биоритмов может лежать как периодичность физико-химических процессов, определяемая колебательной природой межмолекулярных взаимодействий в воде, так и изменениями проницаемости клеточных мембран за счет изменения соотношения *орто*-/*пара*-молекул, приводящее к изменению физических свойств внутриклеточной воды.

[1] Дроздов А.В., Нагорская Т.П., Биофизика 59 (6) 1195 (2014) www.biophys.ru/archive/h2o-00034.pdf

Радиояркие и диэлектрические свойства водных растворов неэлектролитов в миллиметровой области спектра

А.Ю. Ефимов¹, А.К. Ляшенко¹

1- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, 31

e-mail: aleksey301291@mail.ru

С помощью высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц впервые изучены радиояркие характеристики водных растворов неэлектролитов (формамида, диметилформаида, ацетаида, диметилацетаида) в широкой области концентраций при 298 К. Они сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров в миллиметровой (мм) области спектра. Показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиоярких параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах (за исключением диметилацетаида). Эти концентрационные интервалы соответствуют начальным участкам на графике (см. рис.), где представлены концентрационные зависимости $\Delta T_{\text{я}}$ (разность радиоярких температур) для всех изучаемых систем. Для растворов диметилацетаида с ростом концентрации неэлектролита наблюдается расхождение рассчитанных и измеренных параметров радиояркости. Это может быть связано с разными вариантами расчетов и выбором диэлектрической модели спектра. Таким образом, открываются возможности для более точного подбора релаксационной модели для описания спектров в сантиметровой (см) области.

Для всех изученных систем характерны однознаковые изменения радиоярких параметров при переходе от воды к раствору. Это отличает их от растворов электролитов, где разнознаковые изменения могут быть связаны с наличием ионных потерь. В ряду неэлектролитов наблюдаются отличия гидрофобной и гидрофильной гидратации, причем с ростом количества неполярных групп в растворенной молекуле, эффекты излучения и радиояркости растут. Заранее предсказать суммарные изменения не представляется возможным из-за наличия взаимовлияний полярных и неполярных групп молекул. Суммарный эффект установлен на основе измерений собственного излучения растворов в мм области спектра.

Радиометрия может успешно зарекомендовать себя как метод дистанционного экспресс-анализа изменений концентраций и свойств растворов с различными структурными эффектами гидрофильной и гидрофобной гидратации.

Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований ИОНХ РАН и РФФИ № 19-03-00033.

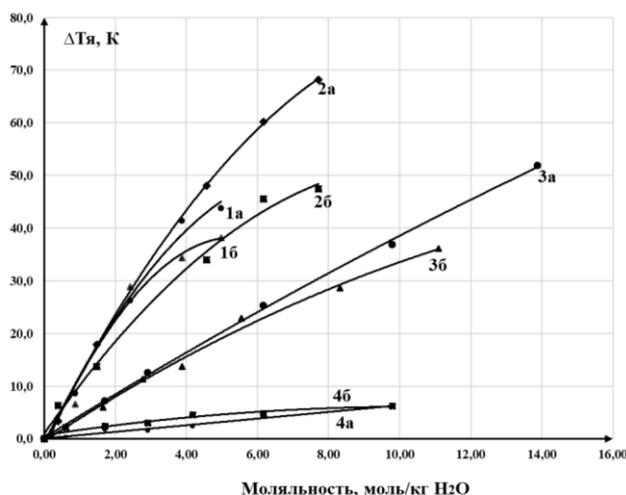


Рис. Разность радиоярких температур растворов – вода по расчетным (а) и экспериментальным (б) данным на частоте 61.2 ГГц. Растворы: 1а, 1б – диметилформамид; 2а, 2б – диметилацетамид; 3а, 3б – ацетамид; 4а, 4б – формамид.

Структуры на основе спирали 30/11 и их возможная реализация в водных системах

Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
lmm@phyche.ac.ru

В конце прошлого века встал вопрос о том, каким может быть локальный порядок в расположении атомов в твердых некристаллических телах на масштабах, превышающих размеры первой или второй координационных сфер. Для веществ из плотноупакованных атомов (например, металлов) или из тетраэдрически координированных атомов один из способов решения этой задачи был предложен в работах Садока (J.F. Sadoc), где локальный порядок строится как проекция некоторой области политопа {3, 3, 5} или производного от него политопа 240 на трехмерную плоскость. Распространение локального порядка в каком-либо направлении в этом случае осуществляется путем качения соответствующего политопа по трехмерной плоскости, а основными структурами локального порядка для систем из тетраэдрически координированных атомов оказываются так называемый *T*-кластер из 27 атомов и спирали приближительной симметрии 30/11 или 40/9.

Одновременно с этим был предложен способ построения локальных связанных упорядоченных некристаллических структур из трехмерных петель связей, названных модулями, с сохранением основных структурных параметров связей (длины связи, валентного угла) [1]. Используемые для этого модули были выделены из сетки связей в идеальных кристаллах или в кристаллах с введенными в них дефектами (дислокациями, дисклинациями, диспирациями). Оказалось, что спираль 30/11 получается введением в гексагональный канал структуры типа вюрцита (льда Ih) диспирации с углом $\alpha=+60^\circ$ и сдвигом $s = \frac{1}{2} \langle 0001 \rangle$. В спирали 30/11 можно выделить некристаллические модули, размножение которых по симметрии *T*-23 приводит к образованию *T*-кластера. Длины связей в этих структурах различаются не более чем на 15%, валентные углы распределены с двумя максимумами (около 104° и 112°), а торсионные углы принимают значения вблизи 38° .

Из спиралей 30/11 и *T*-кластеров были построены крупные спиральные и решеточные структуры, стержневые и фрактальные структуры, а также плоский слой, который может быть свернут согласованным образом в икосаэдрическую структуру [1]. Показано, что спиральные структуры из молекул воды соразмерны некоторым конформациям биомолекул, а решеточные структуры соразмерны параметрам биокристаллов [1].

Плоский слой может служить модельным кристаллическим аппроксимантом структуры поверхностного слоя (ПС) воды на границе с газовой фазой [2]. Возможно кооперативное преобразование такой структуры ПС воды при воздействии на ПС через созданный на нем лэнгмюровский монослой. Наличие ПС не мешает кристаллизации неорганических солей под лэнгмюровским монослоем. ПС может служить темплатом для протекания на нем топохимических реакций образования сверхтонких сеток из эпоксидного олигомера. Предложенная структура ПС воды на границе с газовой фазой может служить также темплатом для кристаллизации на ней льда Ih.

Фрактальная структура плоского слоя, свернутого в икосаэдр, положена в основу моделей гидратационных оболочек икосаэдрических вирусов [1]. На основе фрактальных структур и структуры плоского слоя построены модели гидратации мышечной ткани и клатриновой сетки. Показан кооперативный структурный переход стержневой структуры из *T*-кластеров в стержневой фрагмент структуры льда Ih [2].

Перечисленные результаты являются структурным обоснованием ведущей роли воды в образовании и функционировании различных водных систем, включая биосистемы [2].

[1] Н.А. Бульенков. О возможной роли гидратации как ведущего интеграционного фактора в организации биосистем на различных уровнях их иерархии. Биофизика, 36, 181–243 (1991).

[2] N.A. Bulienkov, E.A. Zheligovskaya. Generalized crystallography and bound-water modular structures determining morphogenesis and size of biosystems. Struct. Chem., 28, 75–103 (2017).

Кинетика и механизм растворения лекарственных субстанций по данным метода лазерной дифракции света

И.В. Казымова, Е.В. Успенская, Т.В. Плетенева, А.В. Сыроешкин

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.8

kazimova.ilaha96@gmail.com

Введение. В фармации известна линейная зависимость между скоростью растворения фармацевтической субстанции и биологической доступностью [1]. Повышение растворимости и скорости растворения малорастворимых в воде АФС способствует как высвобождению его из лекарственной формы (ЛФ), так и прохождению через биологические мембраны. **Цель работы:** исследовать растворение лекарственных субстанций в растворителях разной природы для изучения скорости и механизма данного физико-химического процесса с применением метода лазерной дифракции света. **Материалы и методы.** Фармацевтическая субстанции группы фторхинолона – моксифлоксацина гидрохлорид $MxI \cdot HCl$ (Китай); дифракционный анализатор размера частиц Mastersizer 3600 EC (Malvern Instruments Ltd, U.K), вода для лабораторного анализа степени чистоты 1 (Milli-Q® Integral), вода, обедненная по дейтерию (water, deuterium depleted ≤ 1 ppm, ALDRICH Chemistry). **Результаты и обсуждение.** Применяя закономерности кинетики первого порядка в описании гетерогенных процессов, нами проведены определения количественной оценки скорости растворения $MxI \cdot HCl$ в воде с разным изотопным составом по водороду. Пренебрегая концентрацией растворителя, общий порядок кинетического уравнения равен единице («псевдопервый» порядок): $V = -dC/dt = kC$ (1); интегрируя в пределах $C = C_0$ при $t = 0$, получаем: $k = 1/t \ln C_0/C$ (2); $C = C_0 e^{-kt}$ (3). Уравнение 3 демонстрирует экспоненциальное уменьшение во времени лазерного затемнения, зависящего от дисперсности среды. Для определения скорости растворения рассчитываем значения констант скорости по коэффициенту b уравнения прямой $y = a + bx$, как тангенс угла наклона к оси абсцисс: $k = -tg\alpha = -(d_{laser\ obscuration})/dt$ (рисунок 1).

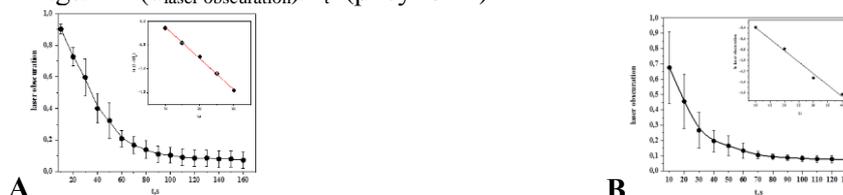


Рисунок 1. Изменение во времени лазерного светорассеяния при растворении $MxI \cdot HCl$ в воде Milli-Q® (А) и ddw (В) ($n=6$, $P=0,95$). На вставке – в полулогарифмических координатах. Более высокая скорость растворения в ddw указывает на то, что соотношение дейтерий/протий играет значительную роль в процессе растворения. Объяснить наблюдаемое явление можно с позиции теории активированного комплекса (АК): гетеролитический процесс растворения $MxI \cdot HCl$ в воде сопровождается образованием АК (рисунок 2) [2]:



Рисунок 2. Процесс образования АК при растворении $MxI \cdot HCl$ в воде. Количественной мерой наблюдаемого кинетического изотопного эффекта является отношение константы скорости растворения активной фармацевтической субстанции в ddw к константе скорости растворения в воде с природным содержанием дейтерия $k_H/k_D = 3,5$.

Выводы: Замена тяжелого изотопа водорода на легкий ускоряет растворение фармацевтической субстанции класса фторхинолона, что выражается в изменении константы скорости реакции и проявлении КИЭ по растворителю.

[1] Y Kawabata, K. Wada, M. Nakatani, Formulation design for poorly water-soluble drugs based on biopharmaceutics classification system: basic approaches and practical applications, Int J Pharm, 10, 1–10. (2011).

[2] E.V Uspenskaya., E.V Anfimova., A.V. Syroeshkin, T.V. Pleteneva Kinetics of Pharmaceutical Substance Solubility in Water with Different Hydrogen Isotopes Content, Indian Journal of Pharmaceutical Sciences, 80, 318-324 (2018)

Универсальность распределения водородных связей в жидкой и сверхкритической воде

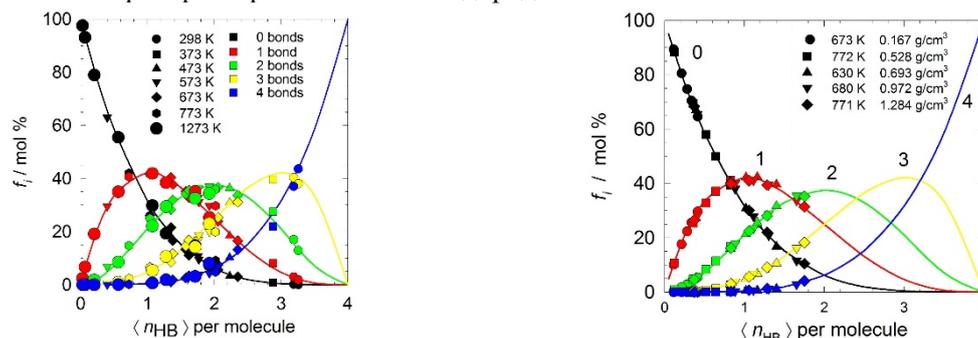
А.Г. Калинин^{1,2}

1- Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа, НИУ Высшая Школа Экономики, Москва

2- Laboratoire SUBATECH, Institut Mines-Télécom Atlantique, Nantes, France

akalinichev@hse.ru

Статистика водородных связей в жидкой воде при нормальных условиях и в широком диапазоне сверхкритических состояний ($573 \leq T \leq 1273$ K; $0.02 \leq \rho \leq 1.67$ g/cm³; $10 \leq P \leq 10,000$ МПа) детально количественно проанализирована по результатам атомистического моделирования методами Монте-Карло и молекулярной динамики [1-4]. Исследовано в общей сложности более 50 термодинамических состояний, для всех из которых получено хорошее согласие с экспериментальными термодинамическими и структурными данными, что позволяет рассматривать полученные статистические распределения водородных связей в этих системах как вполне реалистичные. Получены энергетические, геометрические, угловые распределения водородных связей в зависимости от температуры и давления (плотности). Показано, что для каждой температуры они являются практически универсальными в очень широком диапазоне плотностей – от разреженного пара (~ 0.03 г/см³) до сильно сжатой жидкости (~ 1.5 г/см³). Повышение температуры от комнатной до сверхкритической влияет на характеристики водородных связей в воде во много раз сильнее, чем повышение плотности вдоль любой сверхкритической изотермы. По сравнению с нормальными условиями, водородные связи при 773 K и той же плотности 1.0 г/см³ в среднем на 10% слабее, на 5% длиннее и менее линейны. Непрерывная сетка водородных связей рвется на отдельные фрагменты и кластеры при достижении перколяционного порога с повышением температуры и понижением плотности. Однако, как ниже перколяционного порога, так и выше него, распределение доли молекул H₂O, одновременно образующих, соответственно, 0-, 1-, 2-, 3-, 4- водородных связей подчиняется простому биномиальному распределению как функции среднего числа водородных связей в данном термодинамическом состоянии [5]. Эта универсальность сохраняется, даже если ввести дополнительный критерий времени жизни водородной связи.



Распределения, $f(i)$, молекул H₂O, участвующих одновременно в i водородных связях при различных термодинамических условиях, как функции среднего числа водородных связей на одну молекулу при этих условиях, $\langle n_{HB} \rangle$. Различные символы означают различные термодинамические состояния, а разный цвет относится к распределениям $f(i)$ для $i = 0, 1, 2, 3$, и 4 , соответственно. Сплошные линии – биномиальные распределения из теории независимых связей. Пунктиром обозначено положение перколяционного порога.

[1] A.G. Kalinichev and J.D. Bass, Hydrogen bonding in supercritical water .2. Computer simulations. *Journal of Physical Chemistry A*, **101**, 9720-9727, (1997).

[2] A.G. Kalinichev and S.V. Churakov, Size and topology of molecular clusters in supercritical water: A molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, **302**, 411-417, (1999).

[3] A.G. Kalinichev and S.V. Churakov, Thermodynamics and structure of molecular clusters in supercritical water. *Fluid Phase Equilibria*, **183**, 271-278, (2001).

[4] A.G. Kalinichev, Molecular simulations of liquid and supercritical water: Thermodynamics, structure, and hydrogen bonding. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **42**, 83-129, (2001).

[5] A.G. Kalinichev, Universality of hydrogen bond distributions in liquid and supercritical water. *Journal of Molecular Liquids*, **241**, 1038-1043, (2017).

Изучение физико-химических свойств растворов криохимически модифицированного диоксида методом динамического светорассеяния.

С.Э. Кондаков^{1*}, И.С. Рыжкина², Т.И. Шабатина¹, М.Я. Мельников¹

1. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

2. Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова, г. Казань.

*- kse@excite.chem.msu.ru

Изучено поведение самоорганизующихся частиц диоксида, полученных растворением диоксида и криохимически модифицированного диоксида, в воде. Приготовление растворов осуществляли с использованием свежеприготовленной бидистиллированной воды с удельной электропроводностью менее $1,5 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$, в которой размер частиц анализатором Zetasizer NanoZS (Malvern Instruments, Великобритания) не определяется вследствие их отсутствия при температуре около 20С. Рабочие растворы объемом 10 мл готовились методом последовательных десятичных разбавлений с выдерживанием каждой концентрации в течение 20 часов в 3-х повторностях для каждой концентрации.

В результате проведенных экспериментов показано, что средний диаметр частиц полученных при растворении обычного диоксида находился в области 100 нм, что характерно для самоорганизующихся частиц малорастворимых органических соединений. В тоже время раствор диоксида, в той же концентрации, полученный из его криохимической модификации обнаруживал средний диаметр частиц 20 ± 5 нм. При нагревании раствора полученного из криохимически модифицированного диоксида до температуры 60°C с последующим охлаждением до исходной температуры средний диаметр частиц увеличивался до 100 нм и практически не отличался от размеров частиц, полученных в растворе не модифицированного диоксида. При нагревании последнего раствора размеры наноассоциатов не изменялись. Немонотонные изменения ζ -потенциала, величины электропроводности и pH в исследованных системах указывают на наличие процессов самоорганизации в них.

Можно сделать вывод, что раствор диоксида в его криохимической модификации является термодинамически неустойчивым. По всей видимости, получаемые первоначально частицы размера 20 ± 5 нм при их выдерживании в растворе будут стремиться перейти в термодинамически стабильное состояние.

Применение метода динамического светорассеяния для контроля растворов криомодифицированных биологически активных соединений может оказаться полезным для объяснения изменяющихся биологических свойств соединений при анализе размерных эффектов их самоорганизующихся наноассоциатов.

Биологические эффекты водных растворов с модифицированным окислительно-восстановительным потенциалом

А. Н. Коржов, С. А. Лоза, Д. В. Шумейко, Н.А. Романюк, С.С. Джимак

*Кубанский государственный университет, Россия,
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149, @E-mail: shtrih_ooo@mail.ru*

Биологическая обратная связь, оказываемая водой на физиологию живых систем, совершенно недостаточно изучена [1]. Тонкое регулирование и незаметные изменения физиологических процессов, происходящих в водных растворах, подвергавшихся различным физико-химическим воздействиям требуют проведения комплексного изучения [2].

В данной работе исследовано влияние воды с высоким отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) на физиологические показатели молоди африканского клариевого сома (*Clarias gariepinus*). Установка с ионообменной биполярной мембраной для модификации ОВП в водных растворах была создана в Кубанском государственном университете [3,4]. В результате проведенных исследований установлено, что снижение ОВП воды от +150..250 мВ до -600.. -500 мВ с помощью электромембранного генератора без изменения солевого состава при незначительном изменении рН с экспозицией 30 и 60 мин раз в сутки положительно сказывается на основных рыбоводно-биологических показателях молоди африканского клариевого сома. Наблюдаемые эффекты стимулирования роста и продуктивности являются результатом положительного влияния воды с высоким отрицательным ОВП на биологические процессы в исследуемых организмах. Прирост биомассы в контрольной группе составил 756,6 г, а в опытной группе (30 мин обработки) – 1004,2 г. Необходимо отметить, что наибольшей представительностью по массе в контрольной группе характеризовались рыбы в наименьшем размерном диапазоне: 1,0–2,9 г (38 %). В опытных группах он составлял 22,6% и 18,3%, а основное количество особей находилось в диапазоне 3,0–4,9 г (38,3% и 44,1% соответственно). Установлено, что наилучшие показатели достигаются при обработке водной среды в течение 30 мин.

[1] E. Johnson, W. Adams., Water intake, body water regulation and health, *Nutrients*, 12(3), 702; 2020, doi:10.3390/nu12030702.

[2] A. Basov, L. Fedulova, M. Baryshev, S. Dzhimak Deuterium-depleted water influence on the isotope 2H/1H regulation in body and individual adaptation, *Nutrients*, V. 11(8), P. 1903, 2019, doi:10.3390/nu11081903.

[3] S. Melnikov, O. Mugtamonov, V. Zabolotsky, Study of electro dialysis concentration process of inorganic acids and salts for the two-stage conversion of salts into acids utilizing bipolar electro dialysis, *Separation and Purification Technology*, V. 235, P. 116198, 2020, doi: 10.1016/j.seppur.2019.116198.

[4] V. Zabolotsky, A. Korzhov, But A.Yu., Melnikov S.S. Reagent-Free Electromembrane Process for Decarbonization of Natural Water, *Membranes and Membrane Technologies*. 2019. V. 1(6). P. 341–346. doi: 10.1134/S2517751619060076.

Сравнение спектральных параметров комбинационного рассеяния низкочастотных спектров КР воды и слабого водного раствора хлорида натрия

А.В. Крайский¹, Н.Н. Мельник¹, А.А. Крайский²

1 – Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия

2- Независимый исследователь

kraisklav@lebedev.ru

В докладе сравниваются низкочастотные спектры КР воды и слабого раствора хлорида натрия (0.9 %). Исследовался спектр динамической восприимчивости (ДВ), получаемый редукцией записанного спектра. С помощью аппроксимирующей функции [1-2] спектры ДВ хорошо аппроксимировались в области $4 - 320 \text{ см}^{-1}$ и определялись параметры спектров. Колебательные составляющие спектров представляли 2 широкие полосы, хорошо аппроксимируемые лоренцианами с максимумами около 45 см^{-1} (НЧ) и 170 см^{-1} (ВЧ). Спектральные параметры значительно флуктуировали от спектра к спектру. Связано это, видимо с тем, что в воде при возможности молекулы имеют до 4-х связей в обычных условиях (например, [3]) все 4 связи имеет лишь около половины молекул. Связи существуют короткое время (около пс), затем рвутся и восстанавливаются вновь. Выяснилось [4, 2], что флуктуации положения максимума и его ширины (частотные параметры) для каждой полосы коррелированы. Это удалось объяснить с помощью свойств классического затухающего осциллятора [5]. Эти параметры удобно представлять в координатах квадрат ширины – квадрат частоты. Набор данных при небольшом количестве точек (17 для перекиси водорода [2,6] и 7 для воды [5]) хорошо аппроксимируется прямой. Из этих данных удастся определить эффективную собственную частоту (СЧ) колебаний, совпадающую с частотой ИК поглощения. Подтверждается известный факт, что полосы неоднородно уширены и определяются коэффициенты неоднородного уширения, ширины полос и время затухания колебаний [5]. При большем количестве точек (51) они распределены неоднородно по протяженной по обеим координатам области [7]. Выше аппроксимирующей прямой для обеих полос находится область с малой вероятностью попадания точек в виде полосы практически параллельной этой прямой. Выше полосы находится около 30% от общего числа точек. Т.о. в этом представлении явно обнаруживается наклонная частотная щель, разделяющая 2 состояния: с более высокими частотами и с более низкими. Возможно, эти состояния различаются преимущественным количеством связей молекул. Имеются и другого рода неоднородности распределения точек по плоскости [7]. Эффективные параметры (СЧ и коэффициент неоднородности) для ВЧ и НЧ колебаний неплохо совпадают для воды в серии из 51 точки [5] и в серии из 7 точек [5]. Для хлорида натрия (ХН) и воды для НЧ колебания эти параметры также близки. Но совокупность точек ХН сдвинута по отношению к точкам воды практически вдоль аппроксимирующей прямой к большим ширинам. Для ВЧ колебания коэффициент неоднородности почти на 40% больше, чем для воды. Заметно меньше и СЧ – на 8.2 см^{-1} . При этом совокупность точек сплюснута по оси квадрата частот. Для ВЧ колебания явно выраженной области с малой вероятностью попадания точек не наблюдается, но при наложении точек ХН и воды видно, что практически все точки ХН находятся в более низкочастотной области воды, заметно ниже ее верхней границы. Т.о. наличие соли оказывает заметное влияние на структуру воды в растворе.

[1] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Методика и точность определения параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов. Краткие сообщения по физике ФИАН, М., №12, с.26-33, (2005).

[2] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в воде и слабых водных растворах. Пространственная неоднородность в растворе перекиси водорода, Биофизика, 57, (6), с. 965 -972 (2012).

[3] Г.Г.Маленков. Структура и динамика жидкой воды. Журнал структурной химии, 2006, т.47, Приложение, S5-S35.

[4] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолекулярных колебаний в водном растворе перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М., v.33, №1, с.49-52, (2005).

[5] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, 124, (5), с.628-634 (2018).

[6] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник. Концентрационные зависимости параметров низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света слабых водных растворов перекиси водорода., Краткие сообщения по физике ФИАН, М., №1, с.42-48, (2005).

[7] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А.Крайский. Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС. Оптика и спектроскопия, т 128, вып.2, с.195-203, (2020).

Ритмы разбавления водных растворов

В.И. Кузьмин¹, А.Ф. Гадзаов¹, Д.Л. Тытик²

¹Российский технологический университет (МИРЭА)

119454 Москва, проспект Вернадского, 78

²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

119991 Москва, Ленинский проспект, 31

e-mail: dytik@yandex.ru

В настоящее время в практике приготовления водных растворов используют, в основном, два типа разбавления (смешивания): непрерывное (как у Д.И. Менделеева [1]), когда концентрация растворенного вещества возрастает/убывает постепенно, и дискретное с резким изменением концентрации (иногда в десятки и сотни раз) [2]. Наиболее резонансным в последние десятилетия было исследование о проверке изменения физико-химических свойств водных растворов с веществом в сверхмалой концентрации естественнонаучными методами, результаты которого были опубликованы в статье журнала Nature в 1988 году [3]. В ней было высказано предположение, что причиной наблюдаемых эффектов могут быть особенности приготовления водных растворов сверхмалых концентраций, предполагающие энергичное встряхивание, что может обусловить появление долгоживущих молекулярных структур воды.

Современные представления о строении воды (модель сетки водородных связей [4]), позволяют предположить, что перемешивание (интенсивное встряхивание) приводит к значительной трансформации сетки водородных связей и формированию, например, стабильных структур связанной воды, сохраняющих свои свойства в процессе релаксации водного раствора. Модель сетки водородных связей позволяет обсуждать реальный «химизм водных растворов на слабых водородных связях» и расширить представления о причинах проявления в них аномальных физико-химических свойств. В этом случае аддитивное увеличение/уменьшение массы компонентов раствора приводит к мультипликативному увеличению/уменьшению числа связей (например, водородных), определяющих в итоге изменение его свойств.

В физиологии хорошо изучены свойства процессов, которые характеризуются связью между физическим (химическим) стимулом и реакцией системы на него. Такие процессы описываются классом кривых ограниченного роста и (по Н.Д.Насонову) в зависимости от формы таких кривых определяют типы нелинейных реакций систем: затухание, адекватная реакция на стимуляцию, неадекватная реакция на стимуляцию (рис.1). Отдельно выделяется зона парадоксальных реакций (по А.А. Введенскому), соответствующая сверхслабому уровню стимула, когда наблюдается рост реакции с убыванием уровня стимула. На этой основе формируются ритмы реакций при изменении стимулов (концентраций) в широком диапазоне и представленные в современной фармакологии [5].

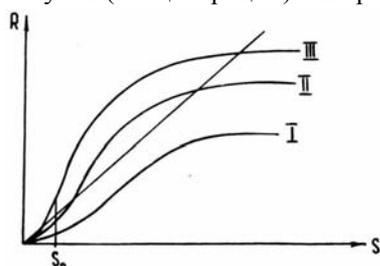


Рис. 1. Кривая I лежит ниже порога распространения возбуждения, кривая II, начиная с определенного уровня стимула, превосходит порог, а кривая III имеет порог ниже определяемого уровнем шумовых стимулов (S_0).

Предложен операционный подход при изучении свойств растворов сверхмалых концентраций, когда в основу положена не модель аналитической химии влияния концентрации активного вещества на свойства раствора, а влияние процедуры разбавления на его свойства. Дискретная структура разбавления водного раствора предполагает два механизма реализации критических состояний, первое из которых соответствует арифметической прогрессии, а второе геометрической прогрессии. При этом использована иерархическая модель разбавления, предполагающая «квантование» уровней разбавления раствора в соответствии с критическими уровнями известными для природных систем [6].

[1] Д.И. Менделеев Растворы. М., АН СССР, 1959, 1164 с.

[2] С.В. Смирнов Электро-гомеопатия графа Матен, С.-Петербург, 1908, 565 с.

[3] E. Davenas, F. Beauvais, J. Amara, M. Oberbaum, B. Robinzon, A. Miadonnai, A. Tedeschi, B. Pomeranz, P. Fortner, P. Belon Human basophil degranulation triggered by very dilute antiserum against IgE // Nature. 1988. V. 333, № 6176. P. 816-818.

[4] A. Geiger, H.E. Stanley. Tests of Universality of Percolation Exponents for a Three-Dimensional Continuum System of Interacting Waterlike Particles. Physical Review Letters, 1982, 49(26), P.1895–1898.

[5] М.Д. Машковский Лекарственные средства М.: Том 1, 2, 2012.

[6] А.В. Жирмунский, В.И.Кузьмин Критические уровни развития природных систем., Л., Наука, 1990.

Изменение свойств водных растворов, содержащих микропримеси коллоидных частиц и растворенный газ, после магнитной обработки

В.И.Лесин

Институт проблем нефти и газа РАН (ИПНГ РАН)

vilesin@inbox.ru

Процесс обработки магнитным полем (ОМП) состоит в том, что на пути потока жидкости создается область, в которой сформировано магнитное поле определенной топологии и напряженности. Эмпирически установлено, что для высокоэффективной обработки необходимо, чтобы линия тока жидкости несколько раз пересекала чередующиеся во взаимно противоположных направлениях линии магнитного поля, а также области с высокими градиентами магнитного поля.

После ОМП воды наблюдается: 1.Снижение скорости роста отложений солей жесткости на поверхности нагревательного оборудования, 2.Исчезновение приобретенных после магнитной обработки свойств со временем, 3.Рост рН воды, 4. Уменьшение размеров примесей 5. Изменение кристаллической структуры примесей с кальцита на арагонит.

Авторы [1] исследовали влияние ОМП на процессы на рост накипи на поверхностях нагревательных элементов и кристаллизации солей жесткости из водных растворов. Было показано, что эффект ОМП наблюдается, когда исходный раствор содержит примеси коллоидных ферромагнитных частиц оксидов железа в концентрации выше 0,1 мг/л и является пересыщенным по отношению к солям жесткости. С ростом напряженности магнитного поля средний размер частиц в воде уменьшается с 8 мкм до 2 мкм, а их количество, соответственно, многократно возрастает с ростом поля до 0,4 Тл; дальнейший рост поля до 1 Тл не ведет к изменениям размеров и количества частиц. В редакционном комментарии было отмечено, что «поле может оказывать влияние на примеси в воде, и уже косвенно через примеси, -на кристаллизацию растворенных веществ».

Исследование примесей в воде было проведено методами рентгенофлуоресцентного анализа и ЭПР спектроскопии; регистрации размера примесей производилась с помощью прибора СФ-151. При прокачке водопроводной воды (концентрация железа 0,2 мг/л) после ОМП через фильтр с размером пор 2-3 мкм фильтр задержал менее 50% железа, чем в случае воды, не прошедшей ОМП. Количество примесей, зарегистрированных в воде СФ-151, с размерами от 5 до 100 мкм после ОМП выросло более, чем в 3,5 раза по сравнению с исходной водой. Добавление реагента, растворяющего частицы железа привело к снижению концентрации примесей вплоть до исчезновения. Спектр ЭПР фильтра показал, что задержанные частицы представляют ферромагнитные частицы оксидов железа, которые содержат органические радикалы и/или свободные электроны с g -фактором=2.

Экспериментальные результаты показали, что сущность магнитной обработки жидкости состоит в разрушении агрегатов суперпарамагнитных частиц железа, присутствующих в жидких растворах в качестве примеси. Такие частицы оксидов являются как центрами роста газовых пузырьков микронного размера, так и центрами роста кристаллов, выпадающих из раствора при изменении его термобарических параметров. Взаимодействие частиц железа с ионами воды выражается в росте рН после ОМП.

[1] О.И.Мартынова, Б.Т.Гусев, Е.А.Леонтьев, « К вопросу о механизме влияния магнитного поля на водные растворы солей»,

Успехи физических наук, т. 98, с. 195-199, (1969),

Эволюция высокочастотной электропроводности образцов чистой воды, подвергнутых механическому воздействию. Влияние газового состава и гипемагнитного поля.

В.И. Лобышев.

*Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова. Ленинские горы 1/2, Москва, 1199910
lobyshev@yandex.ru*

Проведены измерения электропроводности воды 1-го класса MQ. Для исключения эффектов, связанных с поляризацией металлических электродов эксперименты проводили на частотах 10 и 100 кГц, где различие показаний было незначительным. Измерения проводили на прецизионном измерителе импеданса WK 65120B (Wayne Kerr Electronics) с использованием ячейки коаксиального типа с термостатирующей рубашкой. Температуру поддерживали водным термостатом с точностью 0,1^oC. Вода, получаемая из системы очистки воды Simplicity UV S (MILLIPORE) характеризуется удельным сопротивлением 18,2 МОм•см), и является неравновесной. Основным фактором неравновесности, по-видимому, растворенные газы, в том числе углекислый газ. Отметим, что равновесная концентрация бикарбонат ионов в контакте с окружающим воздухом составляет около 10⁻⁵М, поэтому понятие чистой воды следует понимать очень условно. Во флаконы объемом 20 мл заливали 10 мл воды, завинчивали крышкой и подвергали ударному механическому воздействию (потенцированию), приводящего к быстрому турбулентному перемешиванию, в течение 20 с. Из этого образца отбирали 0,1 мл, помещали в следующий флакон с добавлением 9,9 мл воды, завинчивали крышкой и так же потенцировали. Эту процедуру повторяли многократно и получили ряд N раз потенцированных образцов в закрытых флаконах, хранившихся в закрытых картонных коробках в комнатных условиях.

В аналогичном эксперименте с раствором диклофенака, где раствор диклофенака разбавляется водой, ранее были получены немонотонные зависимости электропроводности от числа потенцирования раствора вплоть до мнимых концентраций, когда понятие концентрации теряет смысл [1]. Было обнаружено, что в экспериментах с водой MQ, и дистиллированной водой без дополнительных примесей также получаем немонотонное изменение электропроводности в ряду потенцированных образцов. В отличие от потенцированных растворов диклофенака, потенцированные образцы воды сохраняют форму паттерна (зависимость электропроводности от номера N потенцированных образцов) лишь при эволюционном процессе в течение длительного времени, но корреляция между паттернами образцов, приготовленных в разные дни оказывается не значимой. При этом следует отметить, что между двумя рядами образцов, приготовляемых одновременно (параллельно), обнаруживается высокая корреляция. Во всех случаях величина емкости, т.е. диэлектрической проницаемости раствора, варьирует от времени менее, чем на 0,1%. Вариации являются случайными, а коэффициент линейной корреляции между двумя измерениями незначимо отличается от 0.

Надежно установлено, что механические воздействия и даже повышенная температура приводят к появлению в воде активных форм кислорода, включая перекись водорода, гидроксил радикал и др. [2-4]. Для устранения растворенного кислорода в воде осуществляли откачку воды с последующим заполнением эксикатора аргоном. Эту процедуру повторяли 4 раза. Затем эту воду использовали для приготовления образцов в двух параллелях. Один ряд образцов ставили в камеру с ослабленным магнитным полем, величина индукции которого не превышала 1,2 мГс в начале эксперимента и 8,7 мГс через 3 месяца. В образцах, находившихся в ослабленном магнитном поле корреляция паттернов, наблюдавшихся и в воде, насыщенной аргоном, в первый и третий день после приготовления отсутствует, в отличие от образцов, находившихся в обычных условиях.

[1] V.I. Lobyshev, Dielectric Characteristics of Highly Diluted Aqueous Diclofenac Solutions in the Frequency Range of 20 Hz to 10 MHz, *Physics of Wave Phenomena*, 27, 119–127, (2019).

[2] A.V. Chernikov and V.I. Bruskov, Heat-Induced Generation of Hydroxyl Radicals and Other Redox-Active Species in Seawater, *Biophysics*, 47, 717-725, (2002).

[3] A.D. Styrkas and N.G. Nikishina, Chemical Processes in Moving Water, *Russ. J. Inorg. Chem.* 54, 961-968, (2009).

[4] S. V. Gudkov, G. A. Lyakhov, V. I. Pustovoy and I. A. Shcherbakov, Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions, *Physics of Wave Phenomena*, 27, 141-144, (2019).

Магнитный и вибрационно-вихревой механизмы активации радикальных реакций в водном растворе

С.В. Гудков, Г.А. Ляхов, В.И. Пустовой, И.А. Щербаков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
gen.lyakhov@gmail.ru

Эксперименты [1, 2] в воде с растворенным молекулярным кислородом зафиксировали (с чувствительностью 0.1 нмоль/л) рост содержания пероксида водорода H_2O_2 под действием как магнитного поля \mathbf{H} (с индукцией до 7Тл), так и механических вибраций (10Гц-диапазона). Результаты этих воздействий могут быть объяснены в рамках предполагаемых в [3] цепей химических реакций с участием радикалов $\text{O}_2^{\bullet-}$ и HO_2^{\bullet} и синглетного кислорода $^1\text{O}_2$.

Основы теории магнитоиндуцированного перевода молекул из триплетного состояния в синглетное известны [4]. Создание теории вибрационного механизма, продуцирующего H_2O_2 , составляет пока не решенную задачу. Тем не менее, эффект генерации H_2O_2 реализуется в водном растворе, который помещен в движущийся с периодическим ускорением замкнутый сосуд [2].

Известные (см. [5]) уравнения движения частиц в неинерциальных системах демонстрируют их аналогию законам движения частиц в электромагнитных полях. Соответствующие вклады в гамильтонианы взаимодействия частиц с внешними силами подобны друг другу: (1) $\Delta H_{ni} = -m\mathbf{W}r - M\boldsymbol{\Omega}$ (m и M - масса и момент импульса частицы, \mathbf{W} и $\boldsymbol{\Omega}$ - линейное ускорение и угловая скорость системы) [4]; (2) $\hat{H}_{em} = -\hat{\mathbf{d}}\mathbf{E} - \hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H}$ ($\hat{\mathbf{d}}$ и $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ - операторы электрического и магнитного дипольных моментов частицы) [6].

«Электрическая» часть этой аналогии отмечена в [7] при анализе эффекта Толмена (см. также [8]): инерционная сила $m_e\mathbf{W}$ ускоряет электрон так же, как постоянное электрическое поле с напряженностью $\mathbf{E} = m_e\mathbf{W}/e$ в неподвижном проводнике (e и m_e - заряд и масса электрона). Магнитная аналогия $\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{H} \leftrightarrow M\boldsymbol{\Omega}$ далека от буквальности: (1) - это равенство классических функций, в то время как (2) - операторное равенство. Прямой замены в (1) классического момента \mathbf{M} оператором $-\hat{\boldsymbol{\mu}}$ здесь, очевидно, недостаточно: в полный магнитный момент частицы входит не имеющий классического аналога спиновый момент $\hat{\boldsymbol{\mu}}_s = \mu\hat{S}/s$ (\hat{S} - оператор, действующий на спиновую часть волновой функции, s - величина спина, μ - максимальное для молекулы значение момента). В то же время известно, что «для движущейся частицы спин не является сохраняющейся величиной» [9]. Сохраняется полный момент, равный сумме спинового и орбитального ($\hat{\boldsymbol{\mu}}_l$). Отметим, что в замкнутом объеме раствора практически все течения характеризуются ненулевой угловой скоростью.

Для достоверной оценки реализуемости вибрационного механизма генерации H_2O_2 требуется, во-первых, постановка экспериментов по обнаружению индуцированных вибрацией расщеплений энергетических уровней двухатомных молекул и эксперимента по одновременному воздействию магнитного поля и вибраций. Особого внимания заслуживает получение сравнительных данных по парамагнитным молекулам кислорода (с нижним триплетным уровнем) и по диамагнитным, более распространенным молекулам. Во-вторых, необходимо проведение квантовых расчетов этих расщеплений и вероятностей межуровневых молекулярных переходов - с детализацией спинового запрета реакций. Обязательное дополнение квантовых расчетов - это разработка усредненной гидродинамической модели вихревых течений при быстрых вибрациях для оценки их энергетики, в том числе с учетом образования и схлопывания газовых полостей в водном растворе.

1. Академик РАН И. А. Щербаков, И. В. Баймлер, С. В. Гудков, Г. А. Ляхов, Г. Н. Михайлова, В. И. Пустовой, Р. М. Саримов, А. В. Симакин, А. В. Троицкий. Влияние постоянного магнитного поля на некоторые физико-химические свойства водных растворов. Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки, **493**, 1-4 (2020).
2. S.V. Gudkov, N.V. Penkov, I.V. Baimler, G.A. Lyakhov, V. I. Pustovoy, A.V. Simakin, R.M. Sarimov and I. A. Scherbakov. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions, J. Mol. Sci. **21**, 8033-8046 (2020).
3. В.И. Брусков, Ж.К. Масалимов, А.В. Черников. Образование активных форм кислорода под действием тепла при восстановлении растворенного кислорода воздуха. Доклады РАН, **381**(2), 262-264 (2001).
4. Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах. Успехи химии, **46**(4), 569-601 (1977).
5. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Механика (Москва, Наука), гл. VI (1973).
6. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Квантовая механика (Москва, Наука), гл. X, XV (1974).
7. В. Л. Гинзбург, В сб. «Памяти А. А. Андропова» (Москва, изд. АН СССР), стр. 622 (1955).
8. И. М. Цидильковский. Электроны и дырки в поле сил инерции. УФН, **115**(2), 321-331 (1975).
9. В.Б. Берестецкий, Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский, Квантовая электродинамика (Москва, Наука), гл. IV (1980).

Диэлектрические и радиояркостные характеристики растворов электролитов и биологические следствия

А. К. Лященко, В.С. Дуняшев

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Россия,

119991, Москва, Ленинский пр-т, 31а

e-mail: aklyas@mail.ru

Почему природа распорядилась таким образом, что во внеклеточной жидкости концентрация ионов натрия в десятки раз больше, чем ионов калия? Для чего поддерживается и как влияет значительный градиент распределения ионов натрия и калия в живой клетке и внеклеточной жидкости? Каков механизм действия миллиметровых (мм) волн при их воздействии на биологические объекты? С общих позиций эти темы рассмотрены по собственным и литературным данным диэлектрических, радиояркостных и структурно-кинетических изменений воды в широком интервале частот. Ответы на указанные вопросы предлагаются в рамках гипотезы о радиояркостных контрастах биологических водных систем на миллиметровых волнах. В исходных растворах электролитов здесь не выделяются отличия состояния воды. Реализуется единый процесс поляризации, где закономерности динамики описываются уравнениями Дебая или Коула-Коула с небольшим параметром распределения времен релаксации. Специфика появляется при выделении вкладов дипольных и ионных потерь. На миллиметровых волнах они становятся сопоставимыми по величине и обуславливают разнознаковые изменения квазиоптических коэффициентов и коэффициентов излучения по сравнению с водой (в частности, в случае ионов натрия и калия). Разнознаковые изменения излучения на высоких частотах в пространственно частично разделенных водных средах должны определять перераспределение энергии и потоки воды в прилегающих объемах.

Биологические ткани имеют сходные черты с такими системами. Ион натрия во внеклеточной жидкости обуславливает повышенное собственное излучение раствора по сравнению с водой. Ион калия внутри клетки увеличивает радиояркостный контраст (пониженное излучение по сравнению с водой). В первую очередь это обусловлено влиянием ионных потерь на миллиметровых волнах. Вектор перераспределения энергии направлен внутрь клетки. Важно, что данный механизм является достаточно общим. В растворах HCl могут рассматриваться аналогичные изменения, как и в случае растворов хлорида калия. Закисление клетки за счет избыточной концентрации водородных ионов обуславливает сходный эффект. Градиент излучения и изменение локальной температуры разных растворов с указанными ионами может добавлять необходимую для клетки энергию и поддерживать потоки и распределение воды и веществ. Следует отметить, что мы не говорим здесь о механизмах разделения ионов между цитоплазмой и межклеточной жидкостью. Мы пытаемся выделить для каких процессов перераспределения воды и веществ это может быть нужно. Внешний источник миллиметровых волн имитирует собственное излучение. В результате обмен между клеткой и средой можно улучшить. По-видимому, это создает условия направленной регуляции при наличии патологии клеточных систем. С этим могут быть связаны биологические эффекты, которые требуют изучения.

Работа выполнена в рамках программ фундаментальных исследований ИОНХ РАН и при поддержке РФФИ (грант № 19-03-00033а).

Синтез нейротоксинов с метками FITC, AF488 и Cy5

В.А. Можаява^{1,2}, Д.С. Кудрявцев¹, В.И. Цетлин¹

1- Институт биоорганической химии РАН

2- Институт общей физики РАН

1996-racer@mail.ru

В работе описана процедура синтеза конъюгатов нейротоксинов с флуоресцентной меткой для их последующего применения для визуализации рецепторов в биотканях методами флуоресцентной микроскопии. Целью работы было определение оптимальных условий для получения конъюгатов нейротоксина NT2 [1] с флуоресцеином (FITC), красителем Alexa Fluor 488 (AF488) и цианином (Cy5).

Параметры реакции синтеза конъюгатов подбирались экспериментально при варьировании условий. Оптимальными оказались следующие условия: 2 мг NT2 растворяли в 0.5 мл карбонатного буфера (рН 10.5), 1 мг FITC растворяли в 0.2 мл DMSO, затем оба раствора смешивали на вортексе и инкубировали минимум 8 часов. В результате получили итоговый раствор с концентрацией NT2 0.4 мМ и концентрацией FITC 3.7 мМ.

AF488 благодаря наличию NHS в своем составе образует более стабильные связи с белками, по сравнению с FITC; также он обеспечивает высокий квантовый выход флуоресценции. Для приготовления конъюгата NT2-AF488 использовалась реакция активированного эфира с амином. Условия были следующими: 2 мг NT2 растворяли в 0.5 мл карбонатного буфера (рН 8.5), 1.5 мг AF488 растворяли в 0.2 мл DMSO, затем оба раствора смешивали и инкубировали 8 часов. Концентрации компонент в растворе были те же, что и в предыдущем случае (NT2 - 0.4 мМ и AF488 - 3.7 мМ).

В процессе приготовления меченных конъюгатов с использованием Cy5 (NHS эфир), было обнаружено, что гидрофобность красителя не позволяет обеспечить его избыток над токсином, так как в водном буфере он выпадает в осадок. В данном случае оказалось невозможным отделение конъюгата от несвязанного красителя использованным в двух предыдущих случаях методом гель-хроматографии. В случае цианина потребовалось применение метода осаждения.

Эффективность различных производных токсина оценивалась при окрашивании мечеными токсинами биоткани, путем сравнения эффективностей связывания разных конъюгатов с рецепторами; предварительно эффективности конъюгатов оценивалась путем измерения интенсивности их флуоресценции (с помощью микропланшетного ридера Hidex Sence), а также величины поглощения (на спектрофотометре Shimadzu UV-2450) при заданной молярной концентрации. Эффективности токсинов с FITC и AF488 были схожи по величине.

Таким образом, в данной работе были определены протоколы создания конъюгатов нейротоксина NT2 с флуоресцентными метками трех типов. Было обнаружено влияние значения рН водного раствора на выход реакции (выход реакции определялся как отношение количества вещества полученного конъюгата к исходному количеству вещества токсина), показана необходимость обеспечения достаточного избытка метки по молям (не менее 8:1). При использовании оптимальной методики выход реакции был близок к 1 для гидрофильных красителей (FITC и AF488), в то время как для Cy5 он был существенно ниже. Также был сделан вывод о том, что в водных растворах предпочтительней работать с гидрофильными метками.

[1] V. Tsetlin, Three-finger snake neurotoxins and Ly6 proteins targeting nicotinic acetylcholine receptors: pharmacological tools and endogenous modulators. Trends in Pharmacological Sciences, 36(2), 109–123, (2015).

Распад водного раствора красителя при фазовых переходах

А. П. Гуськов¹, Л. П. Некрасова²

1- Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, 142432, Россия.

2- ФГБУ «Центр стратегического планирования и управления медико-биологическими рисками» ФМБА России, Москва, Погодинская, 10, с.1, 119121, Россия, laranekrasova@gmail.com

E-mail: guskov@issp.ac.ru

В работе рассматриваются результаты экспериментов [1,2], в которых кристаллизовался водный раствор $C_{БТС} = 5,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{NaOH} = 2,80 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Раствор перемещался с заданной скоростью через зону кристаллизации. В экспериментах скорость перемещения раствора изменялась в пределах 10 – 50 мкм/сек, толщина раствора изменялась в пределах 0.5 – 1 мм. Процесс фазового перехода записывался на видео. В результате наблюдался распад раствора, который трудно объяснить существующими теориями. Приведем три примера такого распада.

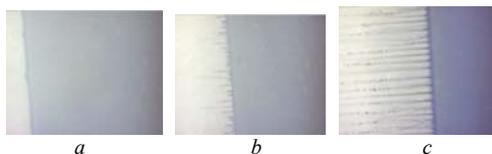


Рис. 1 Формирование периодической структуры при кристаллизации раствора.

В ряде экспериментов наблюдалось образование периодической структуры. На рисунке 1 показано, что на вначале плоской межфазной границе (а) образуются пространственные возмущения концентрации (b). Затем эти возмущения переходят в периодически расположенные полосы повышенной концентрации БТС (с). В этом эксперименте раствор сначала был неподвижен в области низкой температуры. При затвердевании граница перемещалась. Цифровой микроскоп устанавливался над предполагаемым местом формирования межфазной границы. Раствор приводился в движение, и в месте температурного градиента производилась съемка.

На рисунке 2 показан пример эксперимента, в котором наблюдалось формирование дендритов. В этом эксперименте раствор сначала был неподвижен. В области температурного градиента образовалась плоская межфазная граница. Затем раствор приводился в движение, и граница

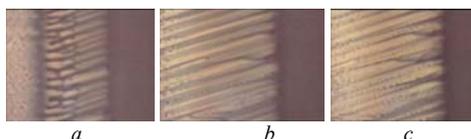


Рис. 2. Формирование дендритов при кристаллизации БТС.

перемещалась с постоянной скоростью. Вначале перемещения границы область раствора в ее окрестности темнеет (а). В темной области постепенно образуются периодически чередующиеся темные и светлые области, которые формируются в полосы (b). Через некоторое время направление роста полос изменяется, и они становятся направленными под углом к вектору скорости перемещения границы. Примерно через 1 минуту от начала перемещения плоской межфазной границы, на темных полосах образуются ветви дендритов (с).

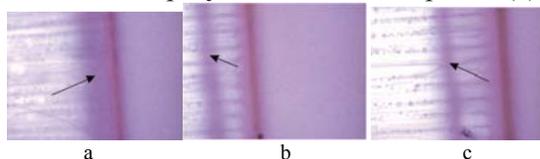


Рис. 3. Экстремум концентрации компонента между жидкой и твердой фазами раствора (показан стрелками).

На рисунке 3 показано образование экстремума концентрации БТС перед межфазной границей. Наблюдаемый экстремум вначале воспринимался как результат внешних воздействий. Но затем было замечено, что экстремум перемещается вместе с межфазной границей. На рисунке видно, что экстремум с течением времени (а, b, с) удаляется от межфазной границы.

[1] A. Guskov, L. Nekrasova. Journal of Crystallization Process and Technology. . N 3, p. 170 – 174, (2013).

[2] Alex Guskov. Diffusion Fundamentals, , v. 30, pp. 1-9, (2017).

Динамика набухания полимерной мембраны в водной суспензии белков; эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии

М.Е. Асташев¹, П.Н. Болоцкова², Н.Ф. Бункин^{1,2}, С.В. Гудков¹, В.А. Козлов^{1,2},
М.А. Окунева²

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

2- Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1

e-mail: neonlight0097@gmail.com

В данной работе изучена динамика набухания полимерной мембраны Наффона™ в воде и физиологическом растворе. Интерес к этим исследованиям обусловлен тем фактом, что при набухании внутри полимерной мембраны формируются сквозные каналы с размером 2 – 3 нм, причем поверхность этих каналов заряжена отрицательно, см. [1]. В то же время, белковые макромолекулы в нейтральных (рН = 7) и слабокислых водных растворах, как правило, заряжены положительно. С учетом того, что размер белковой глобулы также порядка 2 – 3 нм, эти частицы втягиваются внутрь каналов и эффективно «закупоривают» их. Однако, поскольку расстояние между внутренней поверхностью канала и белковой глобулой стремится к нулю, между каналом и частицей возникают электростатические поля высокой напряженности, что может приводить к неустойчивости заряженной глобулы. Содержащие белковые частицы физиологические растворы были приготовлены на основе обычной воды (содержание дейтерия 157 ppm) и так называемой обедненной по дейтерию воды (Deuterium depleted water, DDW, содержание дейтерия 3 ppm); в качестве белков были исследованы БСА и иммуноглобулин-γ. Интерес к исследованиям динамики набухания Наффона в воде с различным содержанием дейтерия обусловлен тем фактом, что при набухании Наффона в обычной воде полимерные волокна эффективно «разматываются» в объем жидкости на расстояние ~ 300 мкм, в то время как при набухании в DDW этот эффект не возникает, см. [2]. Поскольку размотанные в объем воды волокна Наффона заряжены отрицательно, вблизи поверхности мембраны эти волокна формируют пространственно-упорядоченную структуру типа коллоидного кристалла, образованного одноименно заряженными стержнями [3]. Таким образом, набухание Наффона в белковых суспензиях, приготовленных в физиологических растворах на основе обычной воды и DDW, происходит в различных условиях на границе «полимер – жидкость». В эксперименте изучался спектр сигнала люминесценции с поверхности Наффона при ее облучении в геометрии скользящего падения на длине волны 370 нм. В работе [2] было показано, что центрами люминесценции служат сульфогруппы на концах полимерных цепочек; поскольку в процессе набухания вода проникает внутрь каналов мембраны, приповерхностная плотность сульфогрупп падает, что должно приводить к монотонному уменьшению интенсивности люминесценции со временем. Однако, наличие белковых частиц обуславливает нарушение монотонности: белки закупоривают мембранные каналы, что препятствует проникновению воды внутрь мембраны. Это приводит к стабилизации (а в некоторых случаях – к росту) приповерхностной плотности сульфогрупп. Однако, вследствие развития кулоновской неустойчивости внутри каналов мембраны возможно разрушение белковых глобул. В зависимости от содержания и типа белковых частиц в динамике интенсивности люминесценции возникают различные режимы: бистабильность, мультистабильность (автоколебания), а также спонтанные переключения режимов высокочастотных и низкочастотных автоколебаний.

[1] K.A. Mauritz, R.B. Moore, State of understanding of Nafion, Chem. Rev., 104, 4535-4585 (2004).

[2] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, V.A. Kozlov, B.W. Ninham, E.V. Uspenskaya, S.V. Gudkov, Near-surface structure of Nafion in deuterated water, J. Chem. Phys., 149, 164901 (2018).

[3] N.F. Bunkin, V.S. Gorelik, V.A. Kozlov, A.V. Shkirin, N.V. Suyazov, Colloidal Crystal Formation at the "Nafion-Water" Interface, J. Phys. Chem. B, 118, 3372-3377 (2014).

Поляриметрия тройных смесей ДМСО–вода–левоглюкозан в широком интервале концентраций компонентов

А.В. Орлова¹, Т.В. Лаптинская², Е.Г. Кононова³, Л.О. Кононов¹

1- Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский пр-т, 47.

2- Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.

3- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, ул. Вавилова, 28.

zzzoka@gmail.com

При подробном изучении структуры растворов с помощью поляриметрии, на примере водных растворов левоглюкозана [1], нами было высказано предположение, что скачкообразные изменения величины удельного вращения водных растворов углеводов при изменении температуры отражают существенные изменения в структуре воды [2], а молекулы хиральных растворенных веществ (углеводов) выполняют функцию «зондов», «чувствующих» малейшие изменения своей конформации или перестройки окружения (в «клетке» растворителя), что на макроскопическом уровне проявляется как изменение величины удельного вращения. Для проверки этого предположения мы исследовали тройные смеси ДМСО–вода–левоглюкозан в широком интервале концентраций компонентов.

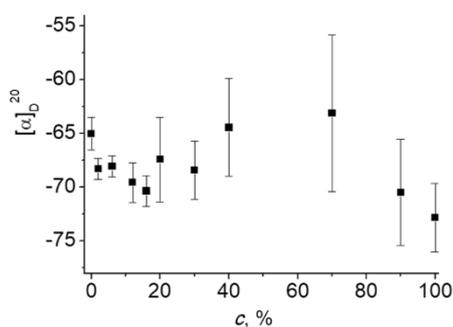


Рис. 1. Удельное вращение 0.1 М растворов левоглюкозана в смесях ДМСО–вода с содержанием ДМСО 0–100 мол.% (среднее значение для каждой концентрации ДМСО, 3 раствора). Ошибку рассчитывали, как стандартное отклонение от среднего ($p = 0.05$).

Установлено, что величины удельного вращения тройных смесей ДМСО–вода–левоглюкозан постепенно уменьшаются с -65.0 ± 1.5 (в воде) до -70.3 ± 1.4 (при 16 мол.% ДМСО), а при дальнейшем росте содержания ДМСО удельное вращение измерить воспроизводимо не удастся (например, при 70 мол.% ДМСО разброс от -54.7 до -67.3). Этот результат согласуется с данными светорассеяния и ИК-спектроскопии [3] для бинарных смесей ДМСО–вода, указывающих на то, что свободные молекулы ДМСО появляются только при содержании ДМСО выше 30 мол.%, а в более разбавленных растворах существуют крупные кластеры воды (гидродинамический радиус $R_h \sim 20\text{--}40$ нм), покрытые слоем водородно-связанных молекул ДМСО, которые начинают разрушаться только при содержании ДМСО выше 12 мол.%. Повидимому, обнаруженные различия в величинах удельного вращения указывают на то, что в различных по составу смесях хиральные молекулы левоглюкозана могут быть локализованы в различных по составу и структуре доменах раствора (супрамерах [4]), что приводит к различиям в микроокружении молекул левоглюкозана и их конформаций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10244-П).

[1] А.В. Орлова и Л.О. Кононов, Поляриметрия как метод изучения структуры водных растворов углеводов: корреляция с другими методами. РЭНСИТ, 12, 95-106, (2020); и указанные там ссылки.

[2] А.В. Орлова, Н.Н. Кондаков, Ю.Ф. Зуев и Л.О. Кононов, Зависимость удельного оптического вращения водного раствора левоглюкозана от температуры. Изв. АН, сер. хим., 2155-2156, (2018).

[3] Z.S. Klemenkova and E.G. Kononova, Elucidation of the water–DMSO mixing process based on an IR study. J. Solution Chem., 44, 280, (2015).

[4] L.O. Kononov, Chemical reactivity and solution structure: on the way to a paradigm shift? RSC Adv., 5, 46718-46734, (2015).

Вода как молекула и вещество с точки зрения характеристик вращательного движения

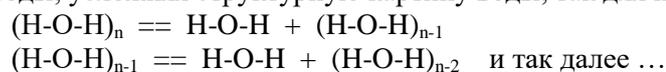
¹Е.Н. Офицеров, ²В.М. Боголюбов, ³А.Н. Коверда, ⁴Л.У. Бахтиева, ¹Р.В.Якушин

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева. Москва, Миусская пл. 9.

²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева

³Ярославский государственный университет, ⁴Казанский федеральный университет
ofitser@mail.ru

С точки зрения химии вода как жидкость не может быть представлена единственным набором одинаковых молекул H₂O. Это сложнейшую смесь различных молекул и ионов и их ассоциатов: **H-O-H, H-O-D, D-O-D, H-O-T, T-O-T, D-O-T, HO[•], DO[•], TO[•] и (H-O-X)_n**. Количество ионов в воде, если исходить из части моля, равно 10⁻⁷, однако в 1мл жидкости таких частиц оказывается около 10¹⁶, и они могут определять химические и биологические свойства воды. Эти 9 типов могут образовать бесчисленное количество структур ассоциатов, со своими свойствами. В свою очередь, все ассоциаты будут находиться в равновесии с мономерными формами воды, усложняя структурную картину воды, так для протонеры:



С т.з. термодинамики эти изотопные и заряженные структуры будут вносить незначительные отклонения в свойства мономерной формы воды по сравнению с чистой водой, которую получить невозможно, однако термодинамические модели, построенные на примере идеальной воды из молекул H₂O, оказываются близкими к реальному веществу.

Что касается химических и биологических свойств воды, то их (свойства) будут определять как раз отдельные изомеры воды и примеси, например, растворенный O₂, (радикальные процессы), или Si(OH)₄, являющая мощным структуро-организатором, причём со временем её количество будет расти, несмотря на использование, например, кварцевой посуды. Затухающее изменение физических параметров воды во времени подтверждено многими экспериментами, приведенными в докладах на предыдущих конференциях.

Молекулы *орто*- и *пара*-воды. Хотя они и различаются по энергии незначительно и их по отдельности не рассматривают в химических и биологических процессах, но, тем не менее, известно, что, например, белки аквапорины взаимодействуют только с одним типом воды. Другими словами, всё живое может распознавать и разделять молекулы *орто*- и *пара*-воды!

Орто- и *пара*-вода – это следствие внутреннего вращения ядер молекулы воды. Ассоциаты могут образовываться из 12 различных типов молекул. Следует учесть, что кроме внутреннего вращения ядер молекулы, имеет место и вращение молекулы воды в трехмерном пространстве. Именно взаимосвязь ядерного спинового вращения и вращения молекулы воды как целого позволяет объяснить очень многие уникальные свойства воды. Об этом доклад.

Вращение молекулы воды, рассмотренное как вращение диполя, приводит к новому явлению в физике и биологии – зависимости биологических и химических свойств от внешнего электромагнитного поля, и вода как аккумулятор внешней энергии в микроволновом диапазоне в качестве транслятора, что подтверждают работы ак. Коновалова А.И и соавторов.

Вода обладает *главным моментом количества движения* или *кинетическим моментом*.

Исходя из этого рассмотрены три комбинации спинов ядер молекулы воды при ее вращении, которые определяют вращение молекулы воды и классифицируют воду на активную и неактивную.

Реализация отдельных типов вращения взаимосвязана с изменением энтропии. Как показано именно энтропийный член ответственен за особенности поведения конкретных молекул. Этот вопрос также притягательно затрагивается в докладе.

На основе анализа как полученных авторами, так и литературных данных, сделан вывод о том, что целесообразно статью на сторону статистической модели воды как неоднородной многокомпонентной стохастической системы из разных частиц, реализующих вращательную степень свободы в жидкой фазе, определяющую энтропию вещества.

Измерение спектров собственного излучения растворов биологических макромолекул в инфракрасном диапазоне

Н.В. Пеньков

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН,

142290, Россия, Московская обл., г. Пущино, ул. Институтская, 3

nvpentkov@rambler.ru

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является одним из наиболее востребованных методов при анализе химического состава и молекулярной структуры. Для исследования биологических макромолекул ИК спектроскопия применяется с середины XX века [1]. Существует несколько конфигураций измерения ИК спектров: пропускание, зеркальное отражение, НПВО, диффузное отражение и некоторые другие. Каждый подход удобен и наиболее информативен для определённого типа образцов. Однако работы по измерению собственного ИК излучения практически отсутствуют, хотя это один из вариантов получения спектральной информации. Отдельные работы по данному направлению проводились [2], но все они требуют сильного нагрева изучаемых образцов. Для растворов биологических макромолекул это неприемлемо из-за потери ими нативной структуры. В настоящей работе демонстрируется принципиальная возможность измерения эмиссионных ИК спектров растворов биологических макромолекул при произвольной температуре, в том числе при температуре окружающей среды или ниже таковой. Для измерения спектров использовался вакуумный ИК спектрометр с Фурье преобразованием Vertex 80v (Bruker, Germany) с установкой образца в положение внешнего источника излучения. Применялся высокочувствительный охлаждаемый жидким азотом МСТ детектор. Принципиальным условием регистрации эмиссионных спектров является экранировка теплового фона. Для этого можно использовать фон абсолютно чёрного тела, охлаждённого до температуры кипения азота. Было показано, что эмиссионные спектры образцов содержат полосы излучения, по положению совпадающие с их полосами в спектрах поглощения. Собственное излучение в ИК диапазоне обусловлено наличием ненулевой заселённости возбуждённых колебательных уровней молекул. В результате спонтанных переходов на основной уровень происходит излучение фотонов с частотами, характерными для данного типа молекул, что и определяет характеристичность полос в спектре излучения. Были проведены измерения эмиссионных спектров воды (H_2O и D_2O), а также водных растворов следующих биологических молекул: белка (БСА), фосфолипида (DMPC), АТФ. В спектрах содержатся их характеристические полосы: амидные полосы белка, полоса колебаний карбонильной группы фосфолипида (смещающаяся при изменении температуры), полосы колебания трифосфата, сахарного кольца и пуринового основания в молекуле АТФ. Чувствительность описанного метода оценивается на уровне мощности излучения менее 10 нВт. Спектральный интервал зарегистрированного излучения при 25°C лежит между 400 и 3600 см^{-1} , что покрывает практически весь диапазон колебательной спектроскопии. Интервал наибольшей чувствительности 500-1700 см^{-1} совпадает с областью «отпечатков пальцев», наиболее информативной при анализе молекулярной структуры. Также нет принципиальных ограничений для расширения спектрального диапазона в дальнюю ИК область при подборе соответствующих оптических элементов. Эмиссионная ИК спектроскопия может рассматриваться как альтернатива классической методике измерения спектров «на просвет». При этом она имеет ряд преимуществ: большая чувствительность, отсутствие необходимости помещать образец внутрь спектрометра под вакуум (используя положение внешнего источника излучения). Также ценным в некоторых случаях является отсутствие воздействия на образец мощного ИК излучения, способного повлиять на его структуру.

[1] A. Elliott, E.J. Ambrose. Structure of synthetic polypeptides. Nature. 165, 921–922, (1950).

[2] Bernath PF. Infrared emission spectroscopy. *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C.* (2000) **96**:177-224.

Квантовая природа значений температуры особых точек воды: -80, -42, 4, 19, 36.6, 48, 60 °C

С.М. Першин

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Вавилова 38
pershin@kapella.gpi.ru

Известно [1], что вода и лёд имеют более 70 аномалий. В воде это экстремумы параметров в окрестности температуры особых точек: максимумы электропроводности [2], плотности и подвижности (4 °C и 19 °C) [3] с реверсией конвекции [4], минимумы теплоёмкости (36.6 °C) и сжимаемости (48 °C), а также фазовый переход в ньютонову жидкость (60 °C) и обнуление угла скатывания [5]. Так, при 36.6 °C обнаружен выход до 55% воды из эритроцитов и последующий скачок перемещения по капиллярам, которых не было при 35 °C [6, 7]; при 60 °C наблюдается «расплав» гидратных оболочек макромолекул в растворах [8] и «исправление» неравновесного отношения 1:1 (при 20 °C) орто/пара спин-изомеров до 2:1 при нагреве до 60 °C [9].

Физическая природа странных значений температур особых точек остаётся пока неясной. Мы обратили внимание на то, что экстремумы параметров дают основание предположить резонансный характер перехода, индуцированного тепловым движением в окрестности особой температуры. Так энергия $kT \approx 193 \text{ см}^{-1}$ при 4 °C соответствует энергии квантов вращательных переходов 2х-3х атомных молекул. Открытые нами ранее [10] вращательные переходы спин-изомеров орто-Н₂О и пара-Н₂О в воде позволили обнаружить уникальный 4-кратный резонанс при 4 °C. Два из этих резонансов обеспечивают высокую эффективность конверсии в смешанных квантовых состояниях (СКС) близко-расположенных уровней орто- и пара-Н₂О, а два других – переходы между вращательными уровнями каждого изомера. Тогда появление при конверсии изомеров орто-Н₂О, которые всегда вращается и, поэтому, с большей вероятностью заполняют все свободные вакантные объёмы каркасов льдоподобных структур [11] и доводят плотность воды до максимального значения при 4 °C. Остальные значения температур особых точек также определяются энергией кванта между уровнями, один или два (4, 19 и 60 °C) из которых совпадают с уровнем другого изомера [12] и образуют СКС. Особенность ускорения спиновой конверсии мономеров Н₂О в окрестности термоиндуцированных резонансов особых точек воды чрезвычайно важна для жизненных процессов: транспорт **только** мономеров Н₂О по аквапориновым каналам мембраны клеток (Нобелевская премия 2003г.) [13] и скачок деформации эритроцитов в капилляре при 36.6 °C с выбросом до 55% воды [6, 7]. Неясно, почему при 4 °C – экстремум плотности, а при 36.6 °C – теплоёмкости.

[1] M. Chaplin, Water Structure and Science, www.btinternet.com/martin.chaplin/phase.html

[2] L. Baturov, I. Govor, Phys. of Wave Phenom. **20**(3), 208-211 (2012).

[3] С.В. Стебновский, Журнал технической физики, **74**(1), 21-24 (2004).

[4] С.М. Першин, Л.М. Крутянский, В.А. Лукьянченко, Об обнаружении неравновесных фазовых переходов в воде, Письма в ЖЭТФ, **94**(2), 131-136, (2011);

[5] Н.Ф. Бондаренко, Физика движения подземных вод, Л., Гидрометеоздат, 1973, 215 с

[6] G.M Artmann, C. Kelemen, D. Porst, G. Buldt and S. Chien, Temperature Transitions of Protein Properties in Human Red Blood Cells. // Biophys. J., **75**, 3179-3183, (1998).

[7] S.M.Pershin, Ortho/Para H₂O Conversion in Water and a Jump in Fluidity of Erythrocytes through a Microcapillary at the Temperature 36.6 +/- 0.3°C. Phys. of Wave Phenomena, **17**(4), 241-250, (2009).

[8] J.G. Davis, K.P. Gierszal, P. Wang, Water structural transformation at molecular hydrophobic interfaces, Nature, **491**, 519 (2012)

[9] S.M. Pershin, A.F. Bunkin, Temperature Evolution of the Relative Concentration of the H₂O ortho/para Spin Isomers in Water Studied by Four-Photon Laser Spectroscopy, Laser Phys. **19**(7), 1410-1414, (2009)

[10] S.M. Pershin, A.F. Bunkin, N.V. Anisimov, and Yu.A. Pirogov, Water Enrichment by H₂O ortho-Isomer: Four-Photon and NMR Spectroscopy, Laser Physics, **19**(3), 410-413 (2009)

[11] С.М. Першин, А.Ф. Бункин, В.Л. Голо, «Мономеры Н₂О в каналах льдоподобных молекулярных комплексов воды», ЖЭТФ, **142**(6), 1151-1154, (2012); ЖЭТФ, **115**(6), 1008-1011, (2012)

[12] S.M.Pershin, Coincidence of Rotational Energy of H₂O Ortho-Para Molecules And Translation Energy near Specific Temperatures in Water and Ice, Physics of Wave Phenomena, **16**(1), 15-25 (2008).

[13] K. Murata, K. Mitsuoka, T. Hirai, T. Walz, P. Agre, J. B. Heymann, A. Engel, Y. Fujiyoshi, Structural determinants of water permeation through aquaporin-1, Nature, **407**, 599-602, (2000).

Нелокально-электростатические расчеты энергии сольватации ионов в водных растворах. Эффекты вырезания полости иона внутри растворителя и распределения части электронного заряда катиона вне его борновской сферы

А.А. Рубашкин¹, М.А. Воротынцев²

1- Институт цитологии РАН

2- Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

andrey.rubashkin@gmail.com

В нелокально-электростатической теории [1] энергия сольватации ионов W рассчитывается как $W = (1/\pi) \int [\rho(k)]^2 [1 - 1/\varepsilon(k)] dk$, ($0 < k < \infty$). (1)

где $\rho(k)$ – Фурье образ распределения заряда иона $\rho(r)$, $\varepsilon(k)$ – Фурье образ диэлектрической функции воды, имеющий для трехполосной модели вид (2) (параметры см. в [1]):

$$[1/\varepsilon_{3M}(k)] = 1 - \{C_1[1 + (k\lambda_1)^2]^{-1} + C_2[1 + (k\lambda_2)^2]^{-1} + C_3[1 + (k\lambda_3)^2]^{-1}\}. \quad (2)$$

Идея статьи [2] о необходимости учета эффекта вырезания раствора из объема иона была использована нами в [3, 4], в которых было показано, что для расчета W по (1) заряд иона eQ_{cav} , находящийся внутри борновской сферы (BS, r_i – ее радиус), следует перенести на BS: $\rho_{cav}(r, Q_{cav}) \rightarrow \rho_{BS}(r, Q_{cav}) = [eQ_{cav}/(4\pi r_i^2)] \delta(r - r_i)$, ($0 < r \leq r_i$). (3)

Рассмотрим модель, в которой часть заряда катиона eQ_{ext} находится за пределами BS. Отметим, что в [1, 3, 4] заряд Q_{ext} для катиона был положительным ($Q_{ext} > 0$). Здесь мы также рассмотрим модель, в которой часть заряда одного из электронов eQ_{ext} ($Q_{ext} < 0$) находится за пределами BS. Общий заряд катиона $z_i e$, состоит из двух частей: $z_i e = [Q_{cav} + Q_{ext}]e$. Мы вычисляем W для моновалентных катионов ($z_i = 1$). Плотность заряда $\rho_{ext}(r)$ вне BS ($r_i < r$) может быть аппроксимирована функцией (4) как в [1, 3, 4], где η – параметр размывания заряда вне BS:

$$\rho_{ext}(r, Q_{ext}) = eQ_{ext}[4\pi\eta(r_i^2 + 2r_i\eta + 2\eta^2)]^{-1} \exp[-(r - r_i)/\eta], \quad (\text{пределы } r \text{ в (4)-(5): } r_i \leq r < \infty). \quad (4)$$

Формула (5) для W выведена нами в [4] подстановкой (3)-(4) в формулу (1):

$$W(Q_{ext}) = (1/\pi) \int [1 - 1/\varepsilon_{3M}(k)] \{e(z_i - Q_{ext}) \sin kr_i / kr_i + (4\pi/k) \int r \rho_{ext}(r, Q_{ext}) \sin kr dr\}^2 dk. \quad (5)$$

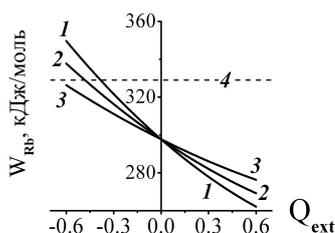


Рис. Зависимость энергии сольватации W для Rb^+ рассчитана по (2)-(5) (при корреляционной длине $\lambda_3 = 3\text{\AA}$) как функция части заряда катиона Q_{ext} , локализованного за пределами борновской сферы катиона. Значения параметра η в (4) для линий 1,2,3: $\eta = 0.5, 0.4, 0.3$. Радиус r_i для Rb^+ взят по шкале Гуарри и Адриана: 1.63\AA . Линия 4 соответствует экспериментальным данным для Rb^+ [5].

Из рисунка следует, что расчетное W совпадает с экспериментальным при $Q_{ext} < 0$, а при $Q_{ext} > 0$ совпадение с экспериментом получить невозможно для расчетов при $\lambda_3 = 3\text{\AA}$ в $\varepsilon_{3M}(k)$ (см. (2)).

[1] A.A. Kornyshev, G. Sutmann. The shape of the nonlocal dielectric function of polar liquids and the implications for thermodynamic properties of electrolytes: A comparative study. J. Chem. Phys., 104, 1524-1544, (1996).

[2] M.A. Vorotyntsev. Model nonlocal electrostatics. II. Spherical interface. J. Phys. C: Solid State Phys., 11, 3323-3331, (1978).

[3] M.A. Vorotyntsev, A.A. Rubashkin. Uniformity ansatz for inverse dielectric function of spatially restricted nonlocal polar medium as a novel approach for calculation of electric characteristics of ion-solvent system. Chem. Phys., 521, 14-24, (2019).

[4] A.A. Rubashkin, P. Iserovich, M.A. Vorotyntsev. Physical origin of Na^+/Cl^- selectivity of tight junctions between epithelial cells. Nonlocal electrostatic approach. J. Mol. Liq., 317, 113884-1 – 113884-18, (2020).

[5] M.D. Tissandier, K.A. Cowen, W.Y. Feng, E. Gundlach, M.H. Cohen, A.D. Earhart, J.V. Coe, T.R. Tuttle. The Proton's Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data. J. Phys. Chem. A, 102, 7787-7794, (1998).

Влияние постоянного магнитного поля индукцией до 7Тл на водные растворы

Саримов Р.М., Гудков С.В., Матвеева Т.А., Симакин А.В., Баймлер И.В., Троицкий А.В., Михайлова Г.Н., Ляхов Г.А., Пустовой В.И., Щербаков И.А.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва

E-mail rusa@kapella.gpi.ru

Существует множество работ, в которых исследовалось влияние постоянных магнитных полей (ПМП) на физико-химические свойства воды [1-5]. Эффекты, такие как увеличение пиков адсорбции в ИК и Рамановской спектроскопии [1], изменения показателя преломления [2], увеличение скорости испарения [3,4], уменьшение поверхностного натяжения и увеличение вязкости воды [5], наблюдались в широком диапазоне индукции ПМП от 10-15 мТл до 14 Тл. Характерно, что эффекты фиксировались для очень небольших времен экспозиции ПМП от 1 до 5 минут [3-5], а времена фиксации эффектов после завершения воздействия десятки минут [4].

Несмотря на множество исследований, нет общепринятых механизмов, объясняющие вышеуказанные эффекты. Здесь представлены экспериментальные данные, которые были получены при 5-минутном воздействии ПМП с индукцией 1-7 Тл на воду. При этом методы исследования подобраны, таким образом, чтобы получить максимально ясную картину об изменениях концентрации ионов в целом (проводимость и RedOx-потенциал) и отдельно H^+ (измерение pH), а так же растворенного в воде O_2 . В экспериментах использовали деионизованную воду Milli-Q с удельным сопротивлением порядка 18 МОм/см при 25°C. Более подробно с экспериментальной установкой и методикой проведения экспериментов можно ознакомиться в работе [6].

Не смотря на то, что эксперименты проводились с “золотым” стандартом — водой Milli-Q, точней было бы, по-нашему мнению, называть исследуемый объект водным раствором, поскольку даже в максимально очищенной воде присутствуют естественные примеси (молекулы растворенных атмосферных газов и активные формы кислорода) в низких, но конечных концентрациях [7].

Показано, что концентрация растворенного молекулярного кислорода в воде при действии ПМП существенным образом не изменяется. При увеличении индукции магнитного поля от 1 до 7 Тл уменьшается сопротивление воды, а так же имеется тенденция к уменьшению pH и увеличению окислительно-восстановительного потенциала воды. Мы предполагаем, что регистрируемые изменения могут быть связаны с уменьшением гидратной оболочки ионов H^+ и OH^- , а так же ионов HCO_3^- .

Часть работы выполнена при поддержке НИР "Физические методы в сельском хозяйстве и экологии" (№ 0024-2019-0004).

[1] X.F. Pang, Deng B., The changes of macroscopic features and microscopic structures of water under influence of magnetic field, *Physica B: Condensed Matter*, V. 403, 3571–3577, (2008).

[2] H. Hosoda, H. Mori, N. Sogoshi, A. Nagasawa, S.Nakabayashi, Refractive indices of water and aqueous electrolyte solutions under high magnetic fields, *J. Phys. Chem. A.*, V. 108, 1461–1464, (2004).

[3] Y. Wang, H. Wei, Z. Li, // *Results Phys.*, V. 8, 262–267, (2018).

[4] L. Holysz, A. Szczes, E. Chibowski, Effects of a static magnetic field on water and electrolyte solutions, *Journal of Colloid and Interface Science*, V.316(2), 996–1002, (2007).

[5] R. Cai, H. Yang, J. He, W. Zhu, The effects of magnetic fields on water molecular hydrogen bonds, *J. Mol. Struct.*, V. 938, 15–19, (2009).

[6] I. A. Shcherbakov, I. V. Baimler, S. V. Gudkov, G. A. Lyakhova, G. N. Mikhailova, V. I. Pustovoy, R. M. Sarimov, A. V. Simakin, A. V. Troitsky, Influence of a Constant Magnetic Field on Some Properties of Water Solutions, *Doklady Physics.*, V. 65(8), 273–275, (2020).

[7] I.A. Shcherbakov, Specific Features of the Concentration Dependences of Impurities in Condensed Media, *Phys. Wave Phenom.*, V. 28(2), 83–87, (2020).

Исследование водного раствора NaCl малой концентрации методом поверхностной плазмонной спектроскопии.

М.А.Кононов¹, В.И. Пустовой¹, В.В.Светиков^{1,2},

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, ул. Вавилова, 38, Москва, Россия

²Национальный исследовательский университет «МИЭТ», НТИ "Сенсорика", 124498, пл. Шокина, 1, Москва, Зеленоград, Россия

E-mail: vl.svetikov@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты исследования возбуждения поверхностной электромагнитной волны (ПЭВ) на границе раздела серебро/ водный раствор NaCl. Проведён сравнительный анализ параметров возбуждения ПЭВ в дистиллированной воде и в водных растворах NaCl концентраций 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-6} и 10^{-10} М. Разработанная методика измерения динамики параметров возбуждения ПЭВ показала свою применимость для исследования сильно разбавленных растворов.

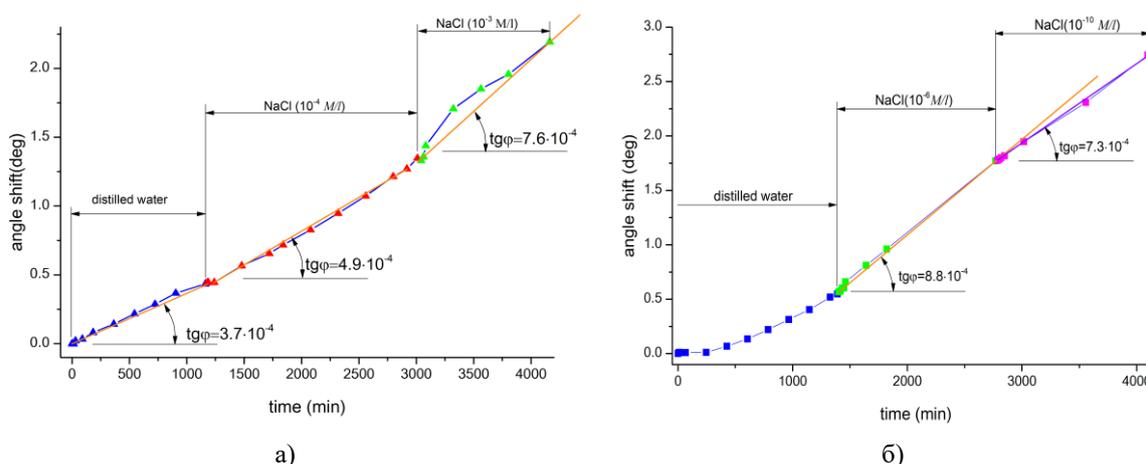


Рисунок 1 – Величина смещения угла минимума отражения во времени для растворов: а) дистиллированная вода, р-р NaCl (10^{-4} М), р-р NaCl (10^{-3} М); б) дистиллированная вода (7.2МОм), р-р NaCl (10^{-6} мол/л), р-р NaCl (10^{-10} мол/л)

Эксперименты проводились в геометрии Кретчмана с серебряной плёнкой толщиной порядка 50нм с возбуждающим ПЭВ излучением длиной волны 632.8нм. Измерение угла возбуждения осуществлялось в режиме сканирования угла падения света на грань призмы.

В каждой из серии экспериментов проводилось измерение угла возбуждения ПЭВ на границе для трёх растворов: дистиллированной воды (7.2МОм) и двух растворов соли NaCl разных концентраций. Измерения угла возбуждения проводились в течение примерно 4000 минут. За это время наблюдалось непрерывное изменение угла возбуждения без признаков стабилизации.

Экспериментально была показана зависимость скорости изменения угла возбуждения ПЭВ от концентрации водного раствора NaCl вплоть до концентраций 10^{-10} М/л (рисунок 1). Наблюдаемое в экспериментах скорость изменения угла возбуждения составляла 10^{-4} – 10^{-3} град/мин. Временная зависимость угла возбуждения ПЭВ связана с модификацией межфазной границы, которая проявляется в формировании переходного слоя, как из ионов раствора, так и поверхностной плёнки AgCl.

Продемонстрированная методика, может быть применена для исследования растворов со сверхмалым содержанием исследуемого вещества.

Скорость диффузии ионов электролитов в воде, подвергшейся воздействию низкоинтенсивного электромагнитного поля ультравысоких частот

И.Е. Стась

Алтайский государственный университет, Барнаул, пр. Ленина, 61

irinastas@gmail.com

Проведенные нами исследования показали высокую чувствительность деионизированной воды к воздействию электромагнитного поля (ЭМП) ультравысоких частот (30-300 МГц). Установлено значимое увеличение электропроводности (в 2-10 раз) поверхностного натяжения и теплоты испарения воды (5-10%), а также снижение скорости испарения со свободной поверхности при комнатной температуре (максимально на 8-10%). Ухудшается смачивающая способность твердой поверхности водой, подвергшейся воздействию ЭМП, что проявляется в увеличении краевого угла смачивания и снижении работы адгезии к твердой поверхности. Эффект проявляется не при всех частотах ЭМП. Зависимость свойство – частота ЭМП носит полиэкстремальный характер – максимальное изменение свойств воды наблюдается для частот 130 и 170 МГц, оно также существенно выражено для частот 30, 50 и 60 МГц [1]. Эффект носит накопительный характер, т.е. при увеличении времени экспозиции изменение свойства нарастает до определенного предела. Так, поверхностное натяжение воды возрастает при увеличении времени воздействия поля до 1 часа. Другие свойства воды и водных растворов (например, электропроводность) могут изменяться в течение 3-5 часов. Результаты экспериментов свидетельствуют об упрочнении сетки водородных связей в воде под влиянием ЭМП, поскольку поверхностное натяжение и теплота испарения жидкости определяются работой выхода ее молекул на поверхность или в объем газовой фазы соответственно.

После прекращения воздействия ЭМП свойства воды не возвращаются к исходным значениям в течение нескольких месяцев. При действии же ЭМП на разбавленные растворы электролитов наблюдается достаточно быстрая релаксация возросшей в результате полевого воздействия удельной электропроводности к исходным значениям (30-40 мин). Частоты ЭМП, соответствующие максимальному ее росту, и величина эффекта зависят от природы ионов. [2].

Изучена скорость диализа Na_2SO_4 из его 0,1 М растворов, приготовленных на облученной ЭМП различных частот воде, через целлофановую мембрану. О скорости процесса судили по увеличению электропроводности воды во внешнем сосуде. Установлено, что диффузия из растворов, приготовленных на облученной воде, протекает гораздо быстрее, о чем свидетельствует более значительное увеличение электропроводности диализата по сравнению с контрольными образцами. Максимальные значения его электропроводности наблюдаются для растворов, приготовленных на воде, облученной полем частотой 60 и 130 – 150 МГц. Она возрастает в 3,9 – 4,6 раз по сравнению с растворами, приготовленными на необлученной воде. Рассчитаны потоки диффузии из необлученных и облученных растворов, а также относительные значения коэффициентов диффузии Na_2SO_4 . Значительное ускорение процесса диализа может быть следствием уменьшения размеров ионов в растворе из-за ослабления взаимодействия с молекулами облученной воды, т.е. снижения степени их гидратации в реорганизованном под действием поля растворителе.

[1] В.Ю. Чиркова, Е.А. Шарлаева, И.Е. Стась. Изменение когезионных и адгезионных характеристик воды как результат электромагнитного воздействия. Изв. вузов. Прикладная химия и биотехнология, 9(2), 222–231 (2019).

[2] I.Ye. Stas, V.Yu. Chirkova, I.A. Stobbe. Electrical conductivity of water, dilute aqueous solutions of chlorides of alkali metals and alcohols and its change as a result of exposure to the electromagnetic field. Bulletin of the Karaganda State University. Ser. Chemistry, 91(2), 71-78 (2018).

Позитроний в биосистемах и медицине

С. В. Степанов¹, В. М. Бяков^{1,2}, П.С. Степанов³

1- НИИЦ «Курчатовский Институт» - Институт теоретической и экспериментальной физики,
117218, Москва, Б. Черемушкинская, 25

2- Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва Миусская пл., 9

3- Национальный ускорительный центр им. Томаса Джефферсона (JLab),
12000 Jefferson Ave, Newport News, VA 23606,

stepanov@itep.ru

В последнее время позитронная эмиссионная томография (PET) всё шире используется для ранней диагностики раковых образований (на стадиях, когда морфологические изменения в тканях еще не наблюдаются). В PET-сканерах регистрируются линии (lines of response) разлета аннигиляционных фотонов (511 кэВ) при двухфотонной аннигиляции позитронов. Они образуются в результате распада введенного в организм пациента радиофармпрепарата, содержащего эмиттеры позитронов (e^+). По этим линиям восстанавливается область повышенной локализации препарата в организме (SUV – standardized uptake value).

Известно, что живых тканях примерно в 40% случаев после рождения e^+ происходит образование атома позитрония ($Ps = e^+e^-$), связанного состояния позитрона и электрона. В стандартном варианте PET трехфотонная аннигиляция атомов Ps является паразитным излучением. В 2017 г. в Польше и в Калифорнии были разработаны новые аннигиляционные томографы (TB-PET = total body PET), позволяющие регистрировать трехфотонные акты аннигиляции Ps [1]. Зная момент времени 3γ -аннигиляции и координаты точек регистрации γ -квантов в детекторах, можно восстановить координаты точки, в которой произошла аннигиляция Ps (или места, где родился позитрон). Более того, если использовать в качестве e^+ эмиттера изотопы скандия (^{44}Sc и ^{43}Sc), оказывается возможным определить и время жизни атомов Ps до их аннигиляции, а также и вероятность образования Ps в изучаемой среде. С другой стороны, эти величины (время жизни и выход Ps) непосредственно связаны с локальной (в месте рождения e^+) концентрацией растворенного кислорода. Также известно, что нехватка кислорода приводит к развитию тяжелых заболеваний, вплоть до онкологических, и что концентрация O_2 в злокачественных опухолях заметно ниже, чем в здоровых тканях.

Проведенные нами в 2019 г. исследования, показали, что местоположение опухоли можно определять, используя корреляционную связь между временем жизни атома Ps и локальной концентрацией растворенного кислорода [2]. Наличие подобной корреляции было продемонстрировано для нескольких жидкостей (включая воду), а также были исследованы различные процессы взаимодействия атома Ps с молекулами O_2 . Оказалось, что вид временных аннигиляционных спектров существенно меняется при барботировании исследуемой жидкости инертным газом (т.е. при полном отсутствии растворенного O_2), воздухом и чистым кислородом (когда содержание O_2 максимально). Также были определены константы скорости реакций окисления Ps ($Ps + O_2 \Rightarrow e^+ + O_2^-$) и его спиновой орто-пара конверсии вследствие взаимодействия с молекулами O_2 . Оба эти процесса заметно сокращают время жизни Ps в среде.

По-видимому, отмеченная корреляция в ближайшее десятилетие существенно повлияет на развитие PET, хотя это и потребует больших усилий. Работы в этом направлении начаты в Японии [3]. Можно полагать, что в недалеком будущем в PET-сканерах появится дополнительный способ определения локализации раковых новообразований, основанный на прецизионном, пространственно-разрешенном измерении времён жизни атомов позитрония.

[1] P. Moskal, B. Jasińska, E.Ł. Stepień, et al. Positronium in medicine and biology. Nat Rev Phys 1, 527–529 (2019). <https://doi.org/10.1038/s42254-019-0078-7>

[2] P.S. Stepanov et al., “Interaction of positronium with dissolved oxygen in liquids”, Physical Chemistry Chemical Physics, 22, 5123-5131 (2020) <https://doi.org/10.1039/C9CP06105C>.

[3] K. Shibuya et al. “Oxygen sensing ability of positronium atom for tumor hypoxia imaging”. Commun Phys 3, 173 (2020). <https://doi.org/10.1038/s42005-020-00440-z>

Молекулярный механизм явления азеотропии в водных растворах муравьиной кислоты

Е. Г. Тараканова¹, И. А. Кириленко¹

1- Институт общей и неорганической химии РАН им. Н. С. Курнакова, Москва, Ленинский просп. 31

E-mail: egtar@igic.ras.ru

С момента открытия азеотропии Дж. Дальтоном в 1810 г. исследователи стремились понять причины этого явления на молекулярном уровне. Сначала азеотропию объясняли образованием химического соединения между компонентами нераздельнокипящей смеси, однако Г. Роско в 1859 г. опроверг эту гипотезу, показав, что состав смеси зависит от внешнего давления. В XX веке появились качественные описания азеотропии, предполагающие, что она обусловлена “различным характером молекулярного взаимодействия между разнородными молекулами” [1]. В 2011 г. А. Вакисака с соавторами [2] из данных масс-спектрометрического анализа ассоциатов молекул, образующихся при распылении водных растворов спиртов, сделали вывод, что азеотропия обусловлена присутствием в растворах разных концентраций разных кластеров, определяющих способность молекул испаряться.

Результаты экспериментов [3, 4] и методы квантовой химии позволяют глубже понять механизм азеотропии, а современные сведения о структуре растворов [5, 6] – предположить, что обе фазы кипящей азеотропной смеси состоят из одних и тех же молекулярных гетероассоциатов (ГА), сохраняющихся при высокой температуре благодаря достаточно сильным водородным связям.

Цель настоящей работы состояла в изучении явления азеотропии, исходя из этого предположения и закономерностей образования в бинарных системах стабильных Н-связанных ГА [5, 6]. Объект исследования – система $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ – имеет азеотропную область ~51–61 мол.% НСООН [3, 4], лежащую внутри области стеклообразования [7]. Это говорит о сильных взаимодействиях между молекулами НСООН и H_2O , что согласуется с данными [6] о средних значениях энергий водородных связей в ГА $n\text{НСООН}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Основные результаты работы заключаются в следующем.

Впервые – на примере системы $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ – установлен механизм явления азеотропии на молекулярном уровне. Показано, что водный раствор муравьиной кислоты является азеотропным, если ГА, из которых он состоит при комнатной температуре, в процессе нагревания преобразуются в самые стабильные из возможных ГА – $2\text{НСООН}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $2\text{НСООН}\cdot \text{H}_2\text{O}$, сохраняющиеся при температуре кипения. Такая реструктуризация раствора приводит к максимальному усилению межмолекулярных взаимодействий и происходит с минимальными затратами энергии.

Поскольку система $\text{НСООН}-\text{H}_2\text{O}$ подчиняется общим закономерностям образования ГА, а их стабильность определяется силой межмолекулярных взаимодействий, есть основания полагать, что такой же механизм реализуется и в других азеотропных системах. Знание этого механизма расширяет представления о микроструктуре растворов, ее изменении при повышении температуры и фазовом переходе от жидкости к пару.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00033).

[1] Краткая химическая энциклопедия. Под ред. И. Л. Кнунянца (М.: Сов. Энциклоп), Т. 1 (1961).

[2] A. Wakisaka, K. Matsuura, M. Uranaga, T. Sekimoto, M Takahashi. Azeotropy of alcohol-water mixtures from the viewpoint of cluster-level structures, *J. Mol. Liq.*, V. 160, pp. 103–109 (2011).

[3] В. Б. Коган, В. М. Фридман, В. В. Кафаров, Равновесие между жидкостью и паром (М.–Л.: Наука) (1966).

[4] T. Ito, F. Yoshida. Vapor-liquid equilibria of water-lower fatty acid systems: water–formic acid, water–acetic acid, water–propionic acid, *J. Chem. Eng. Data*. V. 8, pp. 315–320 (1963).

[5] E. G. Tarakanova, G. V. Yukhnevich, I. S. Kislina, V. D. Maiorov, Structure and regularities of formation of H-bonded complexes in aqueous and nonaqueous binary solutions, *Phys. Wave Phenom.* V. 28, pp. 167–174 (2020).

[6] Е. Г. Тараканова, Г. И. Волошенко, И. С. Кислина, В. Д. Майоров, Г. В. Юхневич, А. К. Лященко, Состав и структура гидратов, образующихся в водных растворах муравьиной кислоты, *Журн. структур. химии*, Т. 60, С. 266–278 (2019).

[7] И. А. Кириленко, Водно-электролитные стеклообразующие системы (М.: Красанд), гл. 7 (2017).

Хиральный дуализм как принципиальный фактор фолдинга в водно-белковых системах

В.А.Твердислов

МГУ имени М.В.Ломоносова, физический факультет,

119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, МГУ имени М.В.Ломоносова, дом 1, строение 2, Физический факультет

tverdislov@mail.ru

Развивается концепция, согласно которой обнаруженный ранее эффект смены знака хиральности при последовательном формировании иерархических структур в процессе фолдинга белков и при работе молекулярных машин должен быть дополнен представлениями о сопряженных перестройках квазикристаллических водных структур гидратирующего слоя.

Ранее нами была описана новая общая закономерность, характерная для процессов структурообразования в исходно гомохиральных системах живой и неживой природы [1, 2]. Было обнаружено, что в молекулах белков, имеющих гомохиральную основу (L-аминокислоты в первичных полипептидных цепях), спонтанно формируются иерархические структуры с изменяющимся масштабом и сменой типа симметрии, принципиальной особенностью которых является чередование знака хиральности. Отмечено чередование знака хиральности L–D–L–D при переходе на более высокий уровень структурно-функциональной организации белков. Заметим, что и на более высоких уровнях макромолекулярной самоорганизации – на уровне цитоскелета – у микрофиламентов, микротрубочек и промежуточных филаментов также наблюдается чередование знака хиральности в иерархиях белковых структур.

Образование знакопеременных хиральных иерархий в макромолекулярных структурах связано с существованием энергетической воронки в конфигурационном пространстве на поверхности потенциальной энергии со сложным ландшафтом, которая втягивает процесс сворачивания полипептидной цепи в нативную конформацию. Данный процесс обусловлен четкой физической причиной – стремлением системы понизить исходный уровень свободной энергии, образующийся при энергозависимом за счет энергии АТФ отборе гомохиральных мономеров первичных структур макромолекул из их рацемических смесей. Можно полагать, что обнаруженные нами знакопеременные хирально комплементарные друг к другу последовательности структурных уровней L–D–L–D для белков определяют траекторию, по которой направляется фолдинг макромолекул внутри воронки.

В рассуждениях речь идет о сугубо макромолекулярных системах. В реальных условиях происходит гидратация макромолекулярных структур, причем сами структуры ближних слоев воды, согласно представлениям об их квазикристаллических состояниях, могут быть хиральными и иметь определенный знак хиральности, индуцированный стабильными хиральными структурами самих макромолекул [3]. В таком случае принципиальным становится вопрос относительно соотношения «правых» и «левых» структур в едином водно-белковом комплексе и о динамике сопряженных перестроек в ходе фолдинга и в ходе функционирования белков как молекулярных машин. В докладе будут рассмотрены предварительные оценочные данные о возможных термодинамических характеристиках подобных систем в ходе их симметричных преобразований.

[1] В.А.Твердислов, Е.В.Малышко О закономерностях спонтанного формирования структурных иерархий в хиральных системах живой и неживой природы // УФН. 2019. Том 189. с. 375-385

[2] Е.В.Малышко, А.Р.Муртазина и В.А.Твердислов Хиральность как физическая основа иерархической периодизации структур биомолекул // Биофизика, 2020, том 65, № 2, с. 213–218

[3] А.О.Марченко, А.Б.Соловей и В.И.Лобышев Компьютерное моделирование параметрических структур воды // Биофизика, 2013, том 58, №1, с. 27-35

Моделирование гидратных оболочек растворенных в воде нанопузырьков газов

Д.Л. Тытик

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119991 Москва, Ленинский проспект, 31
e-mail: dtytik@yandex.ru*

Газовые нанопузырьки в водных растворах давно и успешно регистрируются с помощью приборов высокого разрешения [1,2]. В настоящее время наиболее разработанной теорией формирования нанопузырьков в водных растворах является модель бабстонов [3], связывающая их стабильность с адсорбцией ионов на межфазной границе вода-газ.

Рассмотрены структурные модели стабильных оболочек связанной воды морфологически подобные икосаэдру и полостям-многогранникам в водных клатратных каркасах (додекаэдр, многогранники Аллена). Обсуждена возможность применения структур связанной воды для моделирования строения межфазной области, микрогетерогенных свойств водных систем при растворении в воде атмосферных газов.

Используя молекулярное представление о строении объемной воды (модель сетки водородных связей [4] и упругой сетки водородных связей [5]), можно заключить, что газы диффундируют внутрь объема по системе дефектов сетки водородных связей. В процессе растворения газа в воде конкурируют два основных фактора – давление атмосферы на границе газ-вода, обуславливающее диффузию газов, и обратный процесс – выталкивание молекул газа из упругой сетки водородных связей (УСВС) из-за гидрофобного (сольвофобного) эффекта. Это, по-видимому, приводит к молекулярным процессам, формирующим некоторый оптимум, когда избыточное локальное напряжение в УСВС может компенсироваться слиянием, например, газогидратных оболочек и формированием более крупных полостей – нанопузырьков («стоки напряжений» в УСВС). Стабильность нанопузырьков, в основном, определяется постоянным действием градиента химического потенциала между фазой объемной воды (УСВС) и газовой фазой внутри пузырька. Действие этого фактора приводит к структурированию части молекул УСВС и формированию стабильной («напряженной») межфазной области (модель поверхностного слоя воды Н.А.Бульёнова [6]) с избыточной свободной энергией.

Состав квазиравновесной нанопузырьковой фазы в воде зависит от многих физико-химических параметров – давления атмосферы, температуры, pH раствора, механического воздействия (перемешивание/встряхивание) и ряда других. Если принять концентрацию нанопузырьков примерно 10^9 1/мл [7], а средний их размер 150 нм, то внутренняя поверхность нанопузырьков составит примерно $3000 \text{ см}^2/\text{л}$. Таким образом, регулируя состав нанопузырьковой фазы, можно в определенной мере управлять, например, адсорбционными свойствами водных растворов.

Работа частично выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00696).

[1] Н.Ф. Бункин, О.И. Виноградова, А.И. Куклин, А.В. Лобеев, Т.Г. Мовчан, К вопросу о наличии воздушных субмикроразмерных пузырьков в воде: эксперимент по малоугловому рассеянию нейтронов, Письма в ЖЭТФ, том 62 (8), стр. 659-662 (1995).

[2] Д.Л. Тытик, С.А. Бусев, В.В. Высоцкий, А.А. Ревина, О.В. Суворова, В.И. Кузьмин, А.Ф. Гадзаов, Эффект рассеяния ультрафиолетового излучения деионизованной водой, Журнал физической химии, том 93, № 12, стр. 1865–1869, (2019).

[3] Н.Ф. Бункин, Ф.В. Бункин, Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов, УФН, том 186, №9, стр.933-952, (2016).

[4] A. Geiger, H.E. Stanley, Tests of universality of percolation exponents for a three-dimensional continuum system of interacting waterlike particles, Physical Review Letters vol. 49(26), p.1895–1898, (1982).

[5] M. Rodnikova, J. Barthel, Elasticity of the spatial network of hydrogen bonds in liquids and solutions, Journal of Molecular Liquids, vol. 131–132, p. 121–123, (2007).

[6] Н.А. Бульёнов, Е.А. Желиговская, Функциональная модульная динамическая модель поверхностного слоя воды, Журнал физической химии, том 80, № 10, стр. 1784–1805, (2006).

[7] T. Fujita. The status and future of fine bubble generation, measurements and applications, 7th International Symposium of Fine Bubble Technology, Sydney, Australia, July 25, 2016, (2016).

Основные свойства высокоразбавленных водных растворов: фундаментальное и прикладное значение

С.А. Тарасов

*НИИ Общей патологии и патофизиологии (Москва, Балтийская улица 8); Материа Медика Холдинг
(Москва, ул. Трифоновская 47, с.1) Email: satarasovmail@yandex.ru*

Высокоразбавленные водные растворы (ВРВР) – растворы, полученные путем последовательного разбавления вещества в воде. ВРВР традиционно называли малыми или гомеопатическими дозами, так как с 18 века в гомеопатии используется частное свойство ВРВР – способность вызывать выраженные реакции индивидуальной чувствительности у пациентов. Изначально препараты начали разводить путем последовательного разбавления со встряхиванием на каждом из этапов с целью уменьшить риск возможных осложнений. Для приготовления твердых лекарственных форм применяется лактоза, которую насыщают ВРВР.

В 70-80е годы прошлого века были изучены физиологические эффекты ВРВР на молекулярном уровне [1], а также было установлено, что в их основе лежит модифицирующее действие ВРВР на исходное вещество. [2]. Данное знание привело к созданию лекарственных препаратов на основе ВРВР биологических субстанций, действие которых не основано на индивидуальных особенностях пациента, а направлено на определенные молекулы-мишени в организме, что выводит данные препараты из рамок гомеопатической терапии.

Наиболее интересными и в тоже время дискуссионными являются следующие свойства:
I. Применяемое в процессе приготовления ВРВР внешнее воздействие – ультразвуковое, электромагнитное, локальные турбулентные потоки в растворе, создаваемые с использованием микрофлюидных технологий, влияет на их свойства, в том числе и на биологическую активность.
II. Показано, что ВРВР обладают биологической активностью при любых степенях разведений, а зависимость выраженности данной активности от степени разведения носит полимодальный характер, похожий, по мнению Е.Б. Бурлаковой, на свойства электромагнитных излучений сверхнизкой интенсивности [1].
III. Выраженность эффектов ВРВР зависит от объема раствора применяемых ВРВР или количества насыщенной ими лактозы, что косвенно указывает на дискретность носителя их активности [3].
IV. Для ВРВР показана возможность сохранять молекулы исходного вещества, в частности, за счет эффекта флотации [4]. Активность ВРВР следует считать технологически обусловленной и поэтому нужно говорить не о малых или гомеопатических дозах, а о технологически обработанных разведениях исходного вещества.
V. Модифицирующее действие ВРВР определяется их способностью изменять конформационные характеристики своей мишени [5].
VI. Для приготовления активных ВРВР можно использовать только полярные растворители – обычно используют воду или водно-спиртовые смеси. Поэтому для понимания природы ВРВР нужно, прежде всего, изучать процессы, происходящие в воде. Так известно, что физическое воздействие на воду может приводить к существенному изменению ее физико-химических характеристик: светогидравлический эффект [6], содержание перекиси [7], количество нанопузырей [4]. На свойства воды, в свою очередь, влияет характер растворенного вещества, например, белков.

ВРВР обладают высоким практическим потенциалом и могут использоваться не только в медицине, но и в технике, например, для получения материалов с новыми свойствами. Дальнейшие фундаментальные физические исследования в области ВРВР могут привести к появлению новых «тонких» технологий.

[1] Е.Б. Бурлакова, А. А. Конрадов и Е. Л. Мальцева, Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов, Химическая физика, 22, стр. 21-40, (2003).

[2] O. Epstein, The spatial homeostasis hypothesis, Symmetry, 10, pp. 103, (2018).

[3] E. V. Kardash, I. A. Ertuzun, G. R. Khakimova, A. N. Kolyadin, S. A. Tarasov, S. Wagner, E. Andriambeloston, V. T. Ivashkin and O. I. Epstein, Dose–response effect of antibodies to S100 protein and cannabinoid receptor type 1 in released-active form in the light–dark test in mice, Dose-Response: An International Journal, 16, pp. 1559325818779752, (2018).

[4] N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, N. V. Penkov, S. N. Chirikov, P. S. Ignatiev and V. A. Kozlov, The physical nature of mesoscopic inhomogeneities in highly diluted aqueous suspensions of protein particles, Physics of Wave Phenomena, 27, pp. 102-112, (2019).

[5] S. A. Tarasov, E. A. Gorbunov, E. S. Don, A. G. Emelyanova, A. L. Kovalchuk, N. Yanamala, A. S. S. Schleker, J. Klein-Seetharaman, R. Groenestein, J-P. Tafani, P. van der Meide and O.I. Epstein, Insights into the mechanism of action of highly diluted biologics, The Journal of Immunology, 205, pp. 1345-1354, (2020).

[6] С. Андреев, Д. Кочиев, Г. Шафеев и И. Щербаков, Светогидравлический эффект Прохорова-Аскарьяна-Шипуло, Природа, стр. 21-30, (2016).

[7] S. V. Gudkov, G. A. Lyakhov, V. I. Pustovoy and I. A. Shcherbakov, Influence of Mechanical Effects on the Hydrogen Peroxide Concentration in Aqueous Solutions, Physics of Wave Phenomena, 27, pp. 141-144, (2019).

Пространственные изменения концентраций примесей в воде при обдуве бассейна.

А.В.Уваров¹, Ю.Ю.Плаксина¹, Н.А.Винниченко¹

*1- Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, физический факультет
uvarov@phys.msu.ru*

В данном исследовании речь идет о ветровых течениях в бассейнах Т-образной формы при обдуве поверхности с помощью мощного вентилятора. Такие исследования позволяют моделировать теплофизические и, с известными оговорками, геофизические процессы. Интерес такой задачи для геофизики определяется наблюдением в натуральных условиях циркуляций Ленгмюра – резкого перестроения в определенный момент времени поверхности водоема, наблюдаемого как выстраивание пены и мусора на поверхности в ровные полосы. Моделирование такого явления не представляет проблем для современной вычислительной гидродинамики, но только после того, как полосы образовались. Само перестроение поверхности моделями не описывается [1], хотя момент перестроения и является основным наблюдаемым экспериментально эффектом. Исследования последних лет продемонстрировали влияние малых примесей на конвективные гидродинамические течения вблизи поверхности. Для полного перестроения течения достаточно концентрации примеси на уровне $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ [2] и по этой причине очевидно, что вода в любом водоеме или бассейне оказывается водным раствором с сильно измененными (с точки зрения гидродинамики) свойствами по сравнению с чистой (точнее, сверхчистой) водой. Влияние на течения сильных (конденсированных) пленок хорошо известно, но в данном случае речь идет о пленках LE/G по общепринятой классификации (растянутых и газообразных), которые очень слабо меняют коэффициент поверхностного натяжения (на величину порядка 0.1 мН/м).

Можно предположить, что в рассматриваемой задаче изменения в структуре поверхностных течений при ветровом воздействии приводят к разрыву пленки и изменению поверхностного слоя.

В экспериментах использовался Т-образный бассейн с каналом переменного сечения (0-20 см) длиной 114 см и глубиной 29 см. Скорость обдува – до 10 м/с. Современные экспериментальные методы позволили наглядно продемонстрировать эффекты изменения структуры поверхности и скоростного режима течения в объеме как в области пленки, так и в области свободной поверхности. В работе использована ИК-термография высокого разрешения (тепловизор FLIR7700 с разрешением 640 на 512 пикселей) и цифровая трассерная визуализация (PIV) приповерхностного течения, для чего в бассейн вводились частицы нейтральной плавучести диаметром 10 мкм и в разных точках бассейна создавалась подсветка с помощью лазерного листа.

Очевидно, что в достаточно узком канале нельзя проанализировать все свойства «натурного» течения, однако закономерности разрыва пленки, разделения течения на два типа и изменения концентрации примесей хорошо фиксируются. В результате действия ветра вблизи вентилятора образуется участок чистой поверхности, а пленку сдувает ниже по течению. Эти две области течения очень существенно отличаются по размеру конвективных ячеек (это фиксируется ИК-термографией) и по строению погранслоя (это фиксируется с помощью метода PIV). На чистой поверхности происходит адсорбция примесей из прилегающего объема и при длительном обдуве вода вблизи поверхности постепенно очищается до такой степени, что при последующем включении обдува пленка возникает только на краю бассейна и требуется либо механическое перемешивание, либо значительное время (порядка суток) для восстановления равновесия и прежней картины течения. Такая ситуация существенно усложняет моделирование в реальных условиях, поскольку требуется анализ не только реологии поверхности, но и пространственного перераспределения примесей при ветровом воздействии.

[1] Leibovich S. The form and dynamics of Langmuir circulations // Ann. Rev. Fluid. Mech., v.15, p. 391– 427(1983)

[2] A. V. Uvarov, N. A. Vinnichenko, Yu Yu Plaksina et al. Application of high-resolution ir thermography to study the surface of aqueous solutions. //Physics of Wave Phenomena, 28(2)p.135–138 (2020).

Сложные гидраты этанола в водных растворах обнаружены методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии

В.Б. Хабаров, А.К. Буряк

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
Victor.Khabarov2013@yandex.ru*

В исследованиях водного раствора этанола выявили новое явление по разделению сложных гидратированных молекул этанола методом эксклюзионной высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонке (150 x 3 мм) с полидивинилбензолным (ПДВБ) сорбентом, фр. 10 мкм [1], приготовленной в соответствии с [2], элюент – ацетонитрил, 0,1 мл/мин, и детектировании высокочувствительным рефрактометрическим детектором с лазерным модулем (1 мВт, $\lambda = 650$ нм) [3].

В классической работе "О соединении спирта с водой" [4] Д.И. Менделеев привёл данные измерений плотности водно-спиртового раствора в зависимости от концентрации спирта. Д.И. Менделеев полагал, что изменение свойств водно-спиртового раствора определяется процессами, происходящими в растворе при достижении определённой концентрации спирта. Концентрации спирта в этих особых критических точках приходится на значения примерно 18, 45 и 85 весовых процентов (вес. %).

Водные растворы этанола в концентрации 14, 18, 45 и 85 вес. % элюируются из колонки с ПДВБ-сорбентом в ацетонитриле в виде двух хроматографических пиков с объёмами удерживания (V_r) 0,93-0,96 мл и 0,96-1,03 мл, что указывает на элюирование гидратированных молекул этанола из колонки по эксклюзионному механизму.

При содержании этанола 14, 18, 45 и 85 вес. %, высота первого хроматографического пика гидратированных молекул этанола уменьшается с 2600 мВ до 245 мВ, а высота второго хроматографического пика – возрастает с 1033 мВ до 2560 мВ.

Результаты анализа проб отобранных из хроматографических пиков, содержащих гидратированные молекулы этанола, разделённых на колонке с ПДВБ-сорбентом при расходе ацетонитрила 0,1 мл/мин и детектировании рефрактометрическим детектором с лазерным модулем показывают:

– при концентрации этанола 14, 18, 85 вес. % в воде и анализе первого хроматографического пика детектируются гидратированные молекулы этанола в виде одного пика с V_r 0,94-0,99 мл и при анализе второго хроматографического пика – в виде двух пиков с V_r 0,94-0,96 мл и 0,99-1,02 мл;

– при концентрации этанола 45 вес. % в воде, при анализе первого и второго хроматографических пиков детектируются гидратированные молекулы этанола в виде двух пиков с V_r 0,98 и 1,04 мл и с V_r 0,97 и 1,03 мл.

Результаты анализа водных растворов этанола методом эксклюзионной ВЭЖХ на колонке с ПДВБ-сорбентом доказывают, что структура водных растворов сложная и гидратированные молекулы этанола элюируются из колонки с ПДВБ-сорбентом в ацетонитриле в виде двух хроматографических пиков.

[1] Хабаров В.Б., Буряк А.К. Разделение гидратированных молекул этанола методом эксклюзионной ВЭЖХ // Тезисы VIII Всероссийский симпозиум «Кинетика и динамика обменных процессов». Фундаментальные проблемы. Роль Separation. М., 18-21 ноября 2019. С. 102-106.

[2] Патент № 2278379 РФ. Бюл. 2006. № 17. Способ приготовления высокоэффективных колонок с полимерными сорбентами для жидкостной хроматографии // Хабаров В.Б., Пронин А.Я., Ермаков В.В., Буряк А.К., Хабаров М.В.

[3] Патент № 2589374 РФ. Бюл. 2016. № 19. Рефрактометрический детектор с лазерным модулем и хроматографическим трактом в безметаллическом исполнении для жидкостной хроматографии и способ детектирования органических и неорганических веществ рефрактометрическим детектором // Хабаров В.Б., Львов А.И., Буряк А.К., Хабаров М.В.

[4] Менделеев Д.И. Растворы. М.: изд. АН СССР, 1959, 1164 с.

Концентрация водородных связей - второй параметр порядка в фазовом переходе расслоения жидкого раствора

Г.А. Ляхов, М.А. Шерменева, И.А. Щербаков

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
shermeneva@mail.ru

В развитие концепции, сформулированной в [1], выведены уравнения состояния бинарного раствора с водородными связями. Рассчитанные температурные зависимости молекулярной концентрации c и концентрации связей b демонстрируют фазовые переходы, параметрами порядка в которых служат обе концентрации. Эта двухкомпонентность влечет новые свойства раствора, в частности, конденсацию водородных связей.

Новая система уравнений состояния получена обобщением сеточной модели [2] (симметризованной для простоты) на случай двух параметров порядка. Эта система включает, прежде всего, условия экстремальности свободной энергии $f(c,b,t)$, $\partial f/\partial c = \partial f/\partial b = 0$ (две бинаодальные поверхности; t – температура). Пересечение их с обобщенной спинодальной поверхностью, $(\partial^2 f/\partial c^2)(\partial^2 f/\partial b^2) - (\partial^2 f/\partial c \partial b)^2 = 0$, определяет критические точки фазовых переходов. Решение системы проведено с использованием программных пакетов Wolfram Mathematica и MATLAB. Ключевую роль в картине фазовых переходов играет энергия D водородной связи.

При $D \approx 0.46$ критическая точка бинадали $c(t)$, единственная в [2], раздваивается. Если $0.46 < D < 0.735$, двузначной становится и бинадаль $b(t)$. Формируются 2 пары фаз, в каждой из которых есть более плотная и более рыхлая. Область расслоения остается, как и в [2], односвязной. Если $D > 0.735$, фазовая cbt -диаграмма двусвязна (рис. 1).

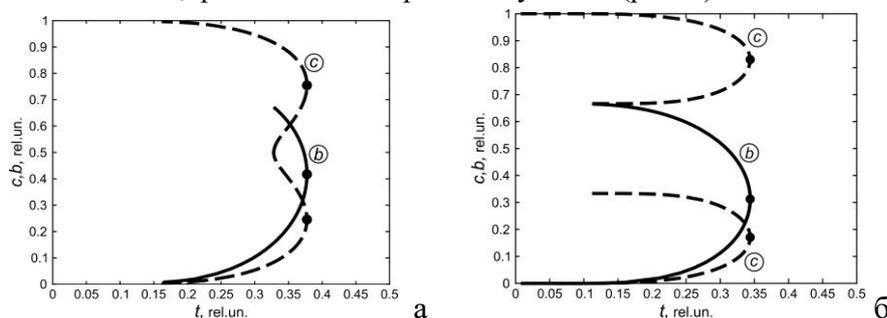


Рис. 1. Температурные зависимости концентраций c (штриховые линии) и b (сплошные) при энергиях водородных связей, D , равных 0.7 (а) и 1.0 (б). Черные кружки - критические точки.

На диаграмме появляется щель, которая тем шире, чем больше величина D . В этой c -щели компоненты раствора полностью взаимно растворимы – вплоть до температуры замерзания. Фазовый переход в щели происходит только по связанности, то есть с одиночным параметром порядка b . Здесь имеет место своеобразная конденсация водородных связей.

Новые термодинамические свойства растворов с водородными связями, выявленные в модели, минимизированной по числу параметров, могут быть и ярче выраженными при смешивании молекул с более богатыми донорно-акцепторными способностями. Очевидный пример – водный раствор биологически активного пероксида водорода с большим числом потенциальных водородных связей. Для растворов этого класса, в особенности с низкой концентрацией, остро поставлен вопрос о механизмах формирования уплотненных нанообъектов [3], изменяющих макроскопические свойства раствора и ответственных, например, за наблюдаемое упругое рассеяние света. Один из таких механизмов может быть связан с выявленным в модели эффектом конденсации водородных связей.

1. G. A. Lyakhov and I. A. Shcherbakov. Approaches to the physical mechanisms and theories of low-concentration effects in aqueous solutions, *Phys. Wave Phenom.* **27**(2), 79-86 (2019).
2. А.А. Веденов. *Физика растворов* (Москва, «Наука»), гл. 1(1984).
3. I. A. Shcherbakov. Formation of nano-objects in liquid media under external influence, *Phys. Wave Phenom.* **28** (2), 83–87 (2020).

Исследование процессов формирования клатратных структур в приповерхностных слоях водно-спиртовых смесей

Шостка В.И., Шостка Н.В., Вершицкий В.И., Халилов С.И.

Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского
vshostka@yandex.ru

В работе представлены результаты вертикального лазерного зондирования капель сильно разбавленных в воде гидрофильных веществ (этанола либо глицерина), позволивший обнаружить клатратные нанообразования в различных комбинациях, природа которых на сегодняшний день еще недостаточно ясна [1,2].

Исследовались процессы формирования макроскопических, пространственно-упорядоченных неоднородностей (кластеров, ассоциатов и клатратов), спонтанно возникающих в пограничных слоях водных растворов. Феномен возникновения связанных с гетерогенностью новых физико-химических, спектральных, дифракционных, рефрактометрических и других эффектов в изменяющейся неоднородной структуре приповерхностных слоев данных растворов до настоящего времени сдерживался из-за негласного табу на изучение физических свойств воды. Основная проблема, определяющая важность данных исследований, состоит в том, что при проведении многих биофизических экспериментов и интерпретации их результатов, вода и водные растворы считаются макроскопически однородными, гомогенными системами. Однако процессы формирования кластеров и клатратов на их основе в поверхностных слоях данных растворов на сегодняшний день практически не изучены и механизм их формирования не ясен. Несмотря на то, что в последние годы уделяется достаточно много внимания исследованиям, связанным с кластерной структурой воды и водным растворам, не потеряла актуальности задача об испарении капель жидкости в окружающую воздушную среду.

В результате проведенных экспериментов обнаружено, что в диапазоне небольших концентраций растворенных веществ в водных растворах, несмотря на некоторую стабилизацию структур в сформированных клатратах в зависимости от количества взаимодействующих молекул возможны образования ассоциатов различной формы [3]. Повышение содержания растворенных веществ в водных растворах приводит к разрушению упорядоченной структуры, а избыточные молекулы гидрофильного вещества соединяясь вместе, образуют сложные агрегаты. При этом молекулы спиртов ассоциированы в изогнутые разветвленные цепи и внутримолекулярное вращение не оказывает существенного влияния на структуру [4].

Несмотря на важную роль внутримолекулярных водородных связей в одно- и многоатомных спиртах, внутримолекулярное вращение их структуры в жидком состоянии определяется в основном образованием межмолекулярных водородных связей. Наличие в одно и многоатомных спиртах двух или более гидроксильных групп приводит к тому, что в жидком состоянии в них образуется упорядоченная пространственная сетка. При малых содержаниях данных спиртов в водном растворе, их молекулы внедряются в межузловые полости решетки воды, не вызывая разрушения ее структуры. Подобный механизм растворения продолжается только до некоторой критической концентрации, после чего наступает насыщение.

Количество образующихся гидратов определенного вида зависит от концентрации воды в этаноле или глицерине. Процессы, рассмотренные нами, по-видимому, происходят вследствие того, что ассоциаты или клатраты этанола либо глицерина в воде могут распадаться и вновь образовываться в различных комбинациях.

[1] Шостка В.И., Шостка Н.В. и В.И. Вершицкий. Формирование кластерных структур в приповерхностных слоях воды // Сборник трудов второй всероссийской конференции «Физика водных растворов». Президиум Российской Академии Наук. 17-18 октября 2019. с.94-96, (2019).

[2] Шостка В.И., Шостка Н.В. и Вершицкий В.И. Динамика фрактально-кластерных структур приповерхностного слоя спиртосодержащих водных растворов // Сборник трудов ИТНТ-2019, Самара, с. 128-132, (2019).

[3] Shostka VI and Shostka NV. Metastable states of the fractal-cluster structure of alcohol-containing aqueous solutions // IOP Publishing, Journal of Physics: Conference Series 1400(6), 066036, (2019).

[4] Шостка В.И., Шостка Н.В., Халилов С.И. и Вершицкий В.И. Особенности структурирования приповерхностных слое сильно разбавленных водных растворов // В сборнике: Информационные технологии и нанотехнологии (ИТНТ-2020). Сборник трудов по материалам VI Международной конференции и молодежной школы. В 4-х томах. Под редакцией С.В. Карпеева, с. 177-183, (2020).

Биологическая активность и физико-химические свойства водных растворов гидратированного фуллерена C₆₀ в низких и сверхнизких концентрациях.

О. Яблонская¹, Е. Буравлева², К. Новиков², В. Воейков².

1 - ИБХФ им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, д. 4, 119334, г. Москва, Россия

2- МГУ им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, Ленинские горы, д.1, кор. 12, 119234, Москва, Россия.

v109028v1@yandex.ru

Гидратированный фуллерен C₆₀ (HyFn) представляет собой супрамолекулярный объект, в котором наноразмерная молекула фуллерена заключена в многослойную водную оболочку [1]. HyFn демонстрирует широкий спектр биологической активности, как *in vivo*, так и *in vitro*. В ряде случаев HyFn оказывает свое действие в очень низких концентрациях, причем при уменьшении концентрации его эффективность может даже возрастать [2]. В настоящем докладе мы сообщим о результатах наших исследований влияния HyFn в концентрациях, включающих сверхнизкие, на различные биологические системы и об особенностях физико-химических свойств растворов HyFn. Мы установили, что HyFn стабилизируют активности люциферазы, пероксидазы и щелочной фосфатазы при их спонтанной или термической инактивации, причем со снижением концентрации HyFn, например, с 10⁻⁹ до 10⁻²³ М стабилизирующее действие HyFn могло усиливаться вдвое [3]. Известно, что HyFn проявляет как антиоксидантные, так и прооксидантные свойства. Мы обнаружили, что при внесении растворов HyFn в цельную неразведённую кровь человека, в которой непрерывно протекают сопровождающиеся люминесценцией свободно-радикальные процессы [4], в зависимости от состояния здоровья человека наблюдалась либо увеличение, либо снижение интенсивности люминесценции крови, причем, как и при действии HyFn на ферменты дозовая зависимость эффекта HyFn носила нелинейный и немонотонный характер. В частности, у здоровых доноров HyFn в концентрациях 10⁻⁶ М и 10⁻¹⁹ М усиливал, а в промежуточных концентрациях не влиял на люминесценцию крови, а у пациентов с ХОБЛ в концентрации 10⁻¹⁹ М снижал существенно повышенную относительно нормы интенсивность люминесценции.

Чтобы выяснить, может ли такая парадоксальная концентрационная зависимость биологической активности растворов HyFn быть обусловлена особой организацией этих водных систем, мы сравнили характер изменения pH в разведениях HyFn и соответствующих “разведениях” деионизированной воды при титровании их либо HCl, либо NaOH. Впервые было показано, что разведения HyFn вплоть до расчетных концентраций 10⁻³¹ М обладают значительно более высокой буферной способностью против подкисления HCl, чем контрольные водные “разведения”. Кроме того, были выявлены различия в буферной способности между последовательными сверхвысокими разведениями HyFn, но не в соответствующих “разведениях” контрольной воды. Эти особенности могут возникнуть из-за появления гетерогенных водных областей в разведениях HyFn. С помощью метода сушки содержащих микросферы капель, водными основаниями которых были либо разведения HyFn, либо соответствующие водные контроли, было установлено, что значительная часть разведений HyFn характеризуется мезоскопической неоднородностью. Таким образом, разведения HyFn, соответствующие сверхнизким расчетным его концентрациям, характеризуются определенной гетерогенностью и отличаются друг от друга не только между собой в зависимости от степени разбавления, но и от полученных по той же методике соответствующих водных контролей.

[1] G. Andrievsky, V. Klochkov, A. Bordyuh, and G. Dovbeshko, Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C60 fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy. *Chem Phys Lett.* 364, 8–17. (2002).

[2] G. Andrievsky, V. Bruskov, A. Tykhomyrov, and S.Gudkov, Peculiarities of the antioxidant and radioprotective effects of hydrated C60 fullerene nanostructures *in vitro* and *in vivo*, *Free Radic. Biol. Med.*, 47, 786-793 (2009).

[3] V. Voeikov, and O. Yablonskaya, Stabilizing effects of hydrated fullerenes C60 in a wide range of concentrations on luciferase, alkaline phosphatase, and peroxidase *in vitro*, *Electromagnetic Biol. Med.* 32, 160-166. (2015).

[4] V. Voeikov, R. Asfaramov, E. Bouravleva, C. Novikov, and N. Vilenskaya, Biophoton research in blood reveals its holistic properties. *Indian J. Exp. Biol.* 43, 473-482 (2003).

Гистофизиологические изменения в щитовидной железе, обусловленные потреблением воды с пониженным содержанием дейтерия

Н.В. Яглова, С.С. Обернихин, Е.П. Тимохина, В.В. Яглов

ФГБНУ «НИИ морфологии человека», Москва, Россия

yaglova@mail.ru

Атомы водорода, входящие в состав воды, поступая в организм, участвуют во всех катаболических и анаболических процессах. Таким образом, они интегрируются во все классы органических соединений. Биологическая роль изотопов водорода дейтерия и трития и их распределение в организме мало изучены [1]. В настоящем исследовании были изучены гистофизиологические изменения щитовидной железы мышей при длительном потреблении воды с пониженным содержанием дейтерия, равным 10ppm.

Через две недели у мышей, потреблявших воду с содержанием дейтерия 10ppm, в паренхиме щитовидной железы наблюдались изменения паренхимы, заключавшиеся в уменьшении размеров фолликулов и уменьшении численности фолликулов в единице площади среза, а также увеличении высоты фолликулярного эпителия. В центральных зонах долей отмечалось появление резорбционных вакуолей в коллоиде, а в эпителии – включения резорбированного тироглобулина в цитоплазме. Через три недели отмечалось снижение высоты фолликулярного эпителия по сравнению с контролем. Резорбционные вакуоли встречались реже. У мышей, потреблявших воду с содержанием дейтерия 10ppm в течение четырех недель, в щитовидной железе размеры фолликулов не отличались от таковых в контрольной группе, но они утратили округлую форму и приобрели вытянутую форму, нередко с заостренными краями. Отмечалось уплощение фолликулярного эпителия. Наряду с клетками со слабо и умеренно базофильной цитоплазмой в фолликулах встречались клетки с резко оксифильной цитоплазмой. Часто встречались гиперхромные ядра. Коллоид в полости фолликулов был компактным с ровным краем. Резорбционные вакуоли встречались редко.

Таким образом, нами были обнаружены признаки, свидетельствующие о двухэтапном изменении гистофизиологии щитовидной железы. На первом этапе, через 2 недели, отмечалось усиление процессов резорбции тироглобулина из полости фолликулов. По данным нашего исследования скорость резорбции тироглобулина не только превышала скорость его выделения в полость фолликулов, но и расщепления лизосомами, о чем свидетельствуют признаки неэффективной резорбции [2]. Усиление резорбции – это процесс, активируемый тиреотропным гормоном, свидетельствующий о необходимости усиления продукции тиреоидных гормонов [3]. Затем интенсивность резорбтивных процессов снижалась, а в последующем появились признаки, указывающие на снижение не только резорбции, но и синтеза тироглобулина, то есть значительного снижения функциональной активности щитовидной железы. Эти данные указывают на два вероятных механизма изменения гистофизиологии щитовидной железы – комплексные изменения скорости метаболических процессов в организме и секреторной деятельности самих фолликулярных тироцитов и требуют дальнейших исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-015-00236 А.

[1] С.С. Джимаков, М.Г. Барышев, А.А. Басов и А.А. Тимаков. Влияние воды со сниженным содержанием дейтерия на изотопный состав лиофилизированных тканей и морфофункциональные показатели организма у крыс из разных поколений. *Биофизика*, т.59, вып.4, с.749-756, (2014).

[2] Н.В. Яглова. Нарушения секреторного цикла фолликулярных тироцитов и их коррекция тиреотропным гормоном при экспериментальном синдроме нетиреоидных заболеваний. *Бюллетень экспериментальной биологии и медицины*, т.152, №8, с.215-219, (2011).

[3] Н.В. Яглова. Синдром нетиреоидных заболеваний при остром бактериальном эндотоксикозе. *Вестник Российской академии медицинских наук*, т.68, №3, с.24-32, (2013).