



Физика
Водных
Растворов

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

VIII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

27-29 октября 2025 г.

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

ОРГАНИЗАТОР КОНФЕРЕНЦИИ
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук

Председатель конференции
И.А. Щербаков, академик РАН, ИОФ РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ
Председатель
Н.В. Пеньков, ФИЦ ПНЦБИ РАН

М.Х. Ашурев, ГНПО "Фонон", АН Республики Узбекистан
Н.Ф. Бункин, МГТУ им. Баумана
С.В. Гудков, ИОФ РАН
В.И. Лобышев, МГУ им. М.В. Ломоносова
В.Н. Очкун, ФИАН
С.М. Першин, ИОФ РАН
Д.Л. Тытик, ИФХЭ РАН
Е.В. Успенская, РУДН
Д.Н. Чausov, ИОФ РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель
С.В. Гарнов, академик РАН, ИОФ РАН
В.И. Пустовой, ИОФ РАН
Н.П. Хакамова, ИОФ РАН
Н.Л. Истомина, ОФН РАН

Тезисы докладов 8-й всероссийской конференции «Физика водных растворов». – 2025. – 108 с.

В сборнике представлены тезисы докладов конференции, посвященные:

- Модели строения и химической кинетики водных растворов
- Водные растворы в биологических системах
- Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов и методы их исследования
- Водные растворы в фармации

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

ISBN 978-5-6054102-3-2



9 785605 410232 >

© Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 2025
© Российская академия наук, 2025
© ООО "МЕСОЛ", 2025



Физика
Водных
Растворов

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

VIII ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ



Российская Академия Наук

Конференция проходит
при поддержке РАН

27-29 октября 2025 г.
Москва

Содержание

Пленарные доклады	5
Водные растворы в биологических системах	11
Водные растворы в фармации	31
Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов и методы их исследования	48
Модели строения и химической кинетики водных растворов	84
Авторский указатель	105

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ



ЛАЗЕРНАЯ ФОТОХИМИЯ И АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА. ВОЗМОЖНА ЛИ ТЕРАПИЯ СВЕТОКИСЛОРОДНЫМ ЭФФЕКТОМ?

Красновский А.А.

ФИЦ Биотехнологии РАН

e-mail: phoal@mail.ru

В конце 80-х годов прошлого столетия Р.В. Амбацумян выдвинул гипотезу о том, что растворенный в живых тканях кислород может быть акцептором лазерного излучения, которое приводит к заселению его реакционноспособного синглетного ${}^1\Delta_g$ состояния, которое в свою очередь, вызывает окисление биологически важных компонентов клеток. Предполагалось, что этот эффект может лежать в основе стимулирующего или повреждающего действия лазерного излучения в живых системах и определять терапевтическое действие лазеров. Последующие многочисленные исследования на живых организмах показали, что лазровое излучение при 1270 нм, соответствующее прямому возбуждению молекул растворенного кислорода из основного в ${}^1\Delta_g$ состояние действительно обладает биологическим действием (названным светокислородным эффектом) и может использоваться в лечении раковых опухолей. Однако работает ли в реальности именно этот механизм было неясно. Во-первых, не был известен спектр поглощения кислорода, растворенного в живых тканях и даже в воде и органических средах. Во-вторых, не было достоверных сведений о спектре биологического действия ИК лазерного излучения. Данные, полученные в группе Захарова и Иванова (ФИАН) и в группе Кару (ИСАН, Троицк), очень существенно отличались. В связи с этим в 2002 г., Амбарцумян и я, оказавшиеся в рамках одного гранта МНТЦ, решили объединить наши усилия и проверить экспериментально возможно ли наблюдать образование синглетного кислорода при прямом действии лазера 1270 нм на кислород воздуха, растворенный в естественных условиях в органических растворителях и воде? Уже первые измерения дали положительный результат [1,2]. Эксперименты продолжаются уже более 20 лет (с перерывами на остановки в финансировании). В результате оказалось, что на основе этого принципа можно измерять спектры поглощения растворенного кислорода в любых средах. Установлено, что во всех средах проявляются 4 полосы поглощения кислорода в области 690, 765 нм (фраунгофферовы полосы В и А) и в области 1070 и 1270 нм (полосы Малликена-Герцберга). соотношение которых зависит от растворителя. Определены коэффициенты поглощения кислорода в максимумах этих полос. В видимой области: синей, зелено-желтой и красной – полосы поглощения отсутствуют. Эти опыты как бы подтверждают реальность светокислородной терапии. Однако более внимательный анализ показывает, что коэффициенты поглощения кислорода очень малы, поэтому для накачки повреждающей концентрации синглетного кислорода необходима очень высокая плотность лазерного возбуждения, недопустимая в медицине. В докладе предполагается обсудить полученные нами данные и их значение для развития методов лазерной терапии и лазерной биостимуляции. Детали исследования представлены в экспериментальных и обзорных статьях лаборатории, список некоторых из них приводится ниже [3-6]. Работа поддержана грантами РФФИ и РНФ.

- [1] Krasnovsky A.A., Jr., Drozdova N.N., Ivanov A.V., Ambartzumian R.V. Activation of molecular oxygen by infrared laser radiation in pigment-free aerobic systems. *Biochemistry (Moscow)*, 2003, 68, № 9, 963-966. <https://doi.org/10.1023/A:1026052310563>
- [2] Krasnovsky A.A., Jr., Ambartzumian R.V. Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions. The photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the ${}^1\Delta_g \leftarrow {}^3\Sigma_g^-$ transition in oxygen molecules. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, 400, No 4-6, p. 531-535. doi: 10.1016/j.cplett.2004.11.009
- [3] Krasnovsky A. A., Kozlov A. S., Laser photochemistry of oxygen. Application to studies of the absorption spectra of dissolved oxygen molecules, *Journal of Biomedical Photonics & Engineering*, 3 (1), 1 - 10, 2017 doi10.18287/JBPE17.03.010302
- [4] Krasnovsky A. A., Kozlov A. S., Benditkis A. S. Comparison of Photodynamic Activities of Molecular Oxygen and Porphyrins. *Macrocycles*. 12 (2) 171-180, 2019
- [5] Krasnovsky A. A. Jr. Photonics of Molecular Oxygen in Aqueous Solutions, *Physics of Wave Phenomena*, 2020, Vol. 28, No. 2, pp. 116–134. DOI: 10.3103/S1541308X20020090
- [6] Kozlov A.S., Egorova O.N., Medvedkov O.I., Krasnovsky A.A. Activation of oxygen molecules by 1070 nm laser radiation in aerated solvents, *Optics Lett.* 2021, Vol. 46, No. 3/1, p. 556-559, <https://doi.org/10.1364/OL.416416>
- [7] А.А. Красновский, А.С. Козлов, А.С. Бендиткис. Лазерная активация кислорода в аэрированных растворах. Измерение спектров поглощения растворенного кислорода в естественных условиях, *Известия высших учебных заведений. Физика*, т. 64. № 11, С. 45-54 (2021) DOI: 10.17223/00213411/64/11/45

РАЗВИТИЕ ИДЕЙ В.И. ВЕРНАДСКОГО О ПРИРОДНЫХ ВОДАХ: БИОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ И КАЧЕСТВО ВОД

Моисеенко Т.И.

*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН
Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19*

e-mail: moiseenko.ti@gmail.com

В докладе рассматривается влияние возрастающих антропогенных нагрузок на воды суши. Даётся анализ работ В.И. Вернадского о природных водах и подчеркнуто их значение в оценке современных биогеохимических процессов. В.И. Вернадский отмечал [1], что нет на Земле горной породы, природного тела, живого организма, которое не включало бы воду, влияло на ход исторических событий на Земле. В современную эпоху, антропогенная нагрузка на воды суши возрастает, несмотря на значительные усилия по сокращению выбросов в атмосферу и сбросов промышленных и сельскохозяйственных сточных вод. Потепление климата в сочетании с рассеиванием биогенных элементов приводит к повсеместному эвтрофированию вод, как глобального процесса. Возрастает содержание органического вещества и биогенных элементов в водах суши, что приводит к повсеместному на планете сокращению олиготрофных озер и ухудшению качества вод. В рамках концепции В.И. Вернадского о роли вод суши в жизнеобеспечении населения Планеты отражены подходы к оценке качества вод с позиций экологической парадигмы. Свойства природных вод формируются в результате сложных биогеохимических процессов на водосборе и в водоёме: 1) физико-химических - химическое выветривание химических элементов, их взаимодействие, фильтрация, миграция, адсорбция, десорбция элементов, атмосферное выпадение и эвапорация с поверхности; 2) биологических - биохимических, микробиологических, биофильтрационных, физиологических. Относительная природная стабильность свойств вод и сезонная их изменчивость в природном состоянии поддерживается за счёт динамического равновесия и цикличности природных процессов. Антропогенный фактор оказывает огромное влияние на воды суши в локальном, региональном и глобальном масштабах, изменяя их химический состав и свойства. В процессе жизнедеятельности организмы, используя воду как ресурс и среду обитания, активно влияют на ее свойства, в ряде случаев играют определяющую роль, поэтому вода является биокосным телом, что было отмечено В.И. Вернадским [1]. Какие бы совершенные технологии не внедрялись, прямо или косвенно человек своей деятельностью будет воздействовать на воды суши. Внедрение ряда природоохранных технологий по сокращению выбросов привело к улучшению экологического состояния озер и рек. Возникает дискуссионный вопрос возможно ли восстановление природных вод или будет происходить дальнейшая эволюция водных систем? Наши исследования показывают, что возврата к природным показателям не происходит, экосистема и биогеохимические циклы приобретают новые устойчивые состояния, отличные от природных. По мнению учёных [2] в настоящее время превышен порог допустимости повышения CO_2 на Планете, по потокам углерода, фосфора, кислотообразующих газов и другим факторам. Однако сложно определить, насколько приемлемо определение пределов глобальных ограничений по отношению к конкретным водным системам. Многие водные объекты нашей Планеты испытывают сильное загрязнение различными видами стоков, однако существуют огромные пространства, не затронутые деятельностью человека. Целевые показатели качества вод должны быть определены, исходя из всестороннего и глубокого понимания преобразования косного и живого вещества во взаимосвязи под влиянием человеческой деятельности [3]. Развитие методологии оценки качества вод в рамках идей В.И. Вернадского о природных водах и жизни, является всеобъемлющей и направлена на сохранение жизнеобеспечивающих условий человека на Планете.

[1] Вернадский В.И. История природных вод. В.И.Вернадский; отв. ред. С.Л. Шварцев, Ф.Т. Яншина. М.:Наука, 2003 750 с.

[2] Моисеенко Т. И. Развитие идей М.И. Вернадского о природных водах: Биогеохимические процессы и качество вод. Геохимия. 2023.

[3] Rockström W., Noone S.K., Persson Å., Chapin III F.S., Lambin E.F., Lenton T.M., Scheffer M. (2009) A safe operating space for humanity. Nature. 461, 472-475.

ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В ФИЗИКЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Ланкин А.В.^{1,2}, Норман Г.Э.^{1,2,3}

¹ ОИВТ РАН,

² МФТИ (НИУ),

³ НИУ ВШЭ

Сделан обзор процессов и явлений, важную роль в которых играет перенос протонов в водных растворах электролитов. Рассмотрены некоторые классы соединений и систем, термодинамические и динамические свойства которых обусловлены динамическим равновесием зарядов на молекулах, связанным с обменом протоном между молекулами системы и водой. Рассмотрены практические приложения, в которых такого рода явления играют существенную роль.

Простейшим примером является вода, где протон может спонтанно отщепляться от одной молекулы воды и присоединяться к другой, образуя пару ионов: гидроксоний (H_3O^+) и гидроксид-ион (OH^-). Концентрация этих ионов на порядки меньше концентрации нейтральных молекул, однако именно эти ионы определяет как электропроводность воды, так и кинетику химических процессов с её участием. Эффективная диффузия ионов гидроксония и гидроксид-иона в воде включает их механические перемещения и спонтанные переходы протона от иона к соседней молекуле воды в случае гидроксония или от молекулы воды к соседнему иону в случае гидроксид-иона, увеличивая скорость эффективной диффузии. Рассмотрены способы расчёта этих процессов.

В случае водного раствора щёлочи определяющими являются процессы с участием только гидроксид-иона. В случае водного раствора кислоты определяющими являются процессы с участием только гидроксония.

Явление протонного переноса распространено достаточно широко. В случае водных растворов оснований образуются пары ионов: гидроксид-ион и аналог гидроксония, – который играет в протонном переносе ту же роль, что и гидроксоний. В случае водных растворов кислот образуются пары ионов: гидроксоний и аналог гидроксид-иона, – который играет в протонном переносе ту же роль, что и гидроксид-ион.

Молекулы кислот и оснований в водных растворах, взаимодействуя с молекулами воды, приобретают заряд, который находится в динамическом равновесии и меняется в зависимости от микроокружения молекулы. Возникновение на молекулах, обладающих основными и кислотными свойствами, динамически меняющегося заряда принципиально изменяет свойства их растворов, в частности, приводя к сильной зависимости их свойств от pH раствора.

Рассмотрены способы расчёта протонного переноса в подобных средах. Обращено внимание на такие примеры как растворимость и набухание полимеров, коллоидные системы полимеров, протон-проводящие и ион-селективные полимерные мембранны. Затронута роль квантовых свойств протонов.

Вопросы описания полимеров, содержащих кислотные и основные группы, в водных средах представляют большой практический интерес. Такие полимеры являются доступными и перспективными материалами ион-селективных барьеров, необходимых для новых электрохимических источников тока и при извлечении редких металлов, таких как литий и рубидий, из природных рассолов. Полимерные молекулы, способные присоединять и отщеплять протон при взаимодействии с водной средой, широко распространены в живой материи. Основные биологические полимеры, формирующие живую клетку, такие как пептиды и нуклеиновые кислоты, имеют ярко выраженные основные и кислотные свойства. Устойчивость той или иной конформации пептидных молекул, устойчивость и свойства биологических коллоидных систем тесно связаны с распределениями зарядов на макромолекулах, возникающих в результате их протонного обмена с водой. Развитие методов описание данного процесса и его учета в водных системах, содержащих органические соединения, создает новый инструмент для исследования таких систем и поиска полимеров с заданными свойствами.

THE TERAHERTZ FREQUENCY RANGE IS A SOURCE OF UNIQUE INFORMATION ABOUT THE INTERMOLECULAR ORGANIZATION OF WATER

Penkov N.V.

Federal Research Center “Pushchino Scientific Center for Biological Research of the Russian Academy of Sciences” Pushchino, Russia

e-mail: npenkov@rambler.ru

Of the more than 25 frequency orders of magnitude available to modern spectroscopy, the terahertz (THz) range, 0.3 – 3 THz, turned out to be one of the most difficult to use, due to the specifics of measurements in it. Electronic measurement methods are applicable on the low-frequency side, and optical ones are applicable on the high-frequency side; the both kinds of methods do not work well in the THz range. The problem was fundamentally overcome with the development of a new method, THz time-domain spectroscopy, which began to be fully used only in the 2000s.

Since then, THz spectroscopy has been used in many scientific fields, but as a unique tool it has proved itself in the study of water. All intermolecular types of dynamics of liquid water overlap in the THz range, so it is much more sensitive to changes in the structure and dynamics of water than any other. This leads to the use of THz spectroscopy in physics and chemistry of aqueous solutions, as well as in biophysics. For example, such an intensively developing field of science as THz biophotonics is almost entirely based on a comparative analysis of the water condition and content in the studied biological samples [1].

The slightest changes in the structure of biomolecules are accompanied by changes in their hydrate shells up to several nm thick, which is reflected in the THz spectra [2]. The relationships between the dynamics of hydrate shells and the dynamics of biomolecules and even their biological function has been discovered [3]. This creates a new understanding of water as an active participant in biochemical processes.

The basic principles of analyzing the intermolecular organization of water in various systems using THz spectroscopy are considered. Fundamental aspects of THz biophotonics at the molecular level are discussed.

[1] Smolyanskaya OA, Chernomyrdin NV, Konovko AA, Zaytsev, KI, Ozheredov IA, Cherkasova OP, Nazarov MM, Guillet JP, Kozlov SA, Kistenev YuV, Coutaz JL, Mounaix P, Vaks VL, Son JH, Cheon H, Wallace VP, Feldman Yu, Popov I, Yaroslavsky AN, Shkurinov AP, Tuchin VV (2018) Terahertz biophotonics as a tool for studies of dielectric and spectral properties of biological tissues and liquids. *Prog Quantum Electron* 62:1–77.

[2] Penkov NV (2023) Terahertz Spectroscopy as a Method for Investigation of Hydration Shells of Biomolecules. *Biophys. Rev.* 15(5): 833–849.

[3] Meister K, Ebbinghaus S, Xu Y, Duman JG, DeVries A, Gruebele M, Leitner DM, Havenith M (2013) Long-range protein-water dynamics in hyperactive insect antifreeze proteins. *Proc Nat Acad Sci USA* 110(5):1617–1622.

ПРОСТРАНСТВЕННО-ОГРАНИЧЕННАЯ ВОДА КАК НОВАЯ ПЛАТФОРМА ДЛЯ РАЗВИТИЯ ФОТОВОЛЬТАИКИ И БИОМЕДИЦИНЫ

Харинцев С., Батталова Э., Минибаев А.

Институт физики, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Казань, Кремлевская, 16а

e-mail: skharint@gmail.com

Нелокальная фотоника – новое научное направление, которое изучает взаимодействие света со средами, обладающими сильной пространственной дисперсией. Примером нелокальной среды с высокой пространственной дисперсией является свободная вода, которая представляет собой динамическую кластерную сетку водородных связей. В докладе будет интерпретирована физическая природа неупругого широкополосного излучения воды на основе электронного рассеяния света (Рис. 1) [1-4]. Вклад пространственной дисперсии в электронную структуру воды демонстрируется на примере пространственно-ограниченной воды в микроэмulsionях АОТ. Будут рассмотрены некоторые приложения в области фотовольтаики и биомедицины.

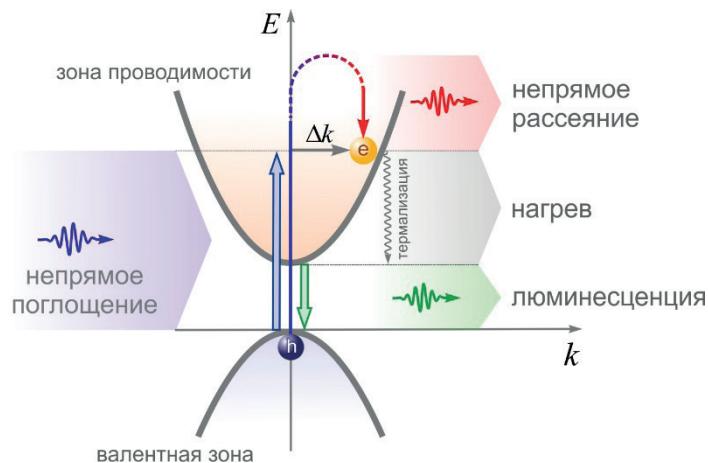
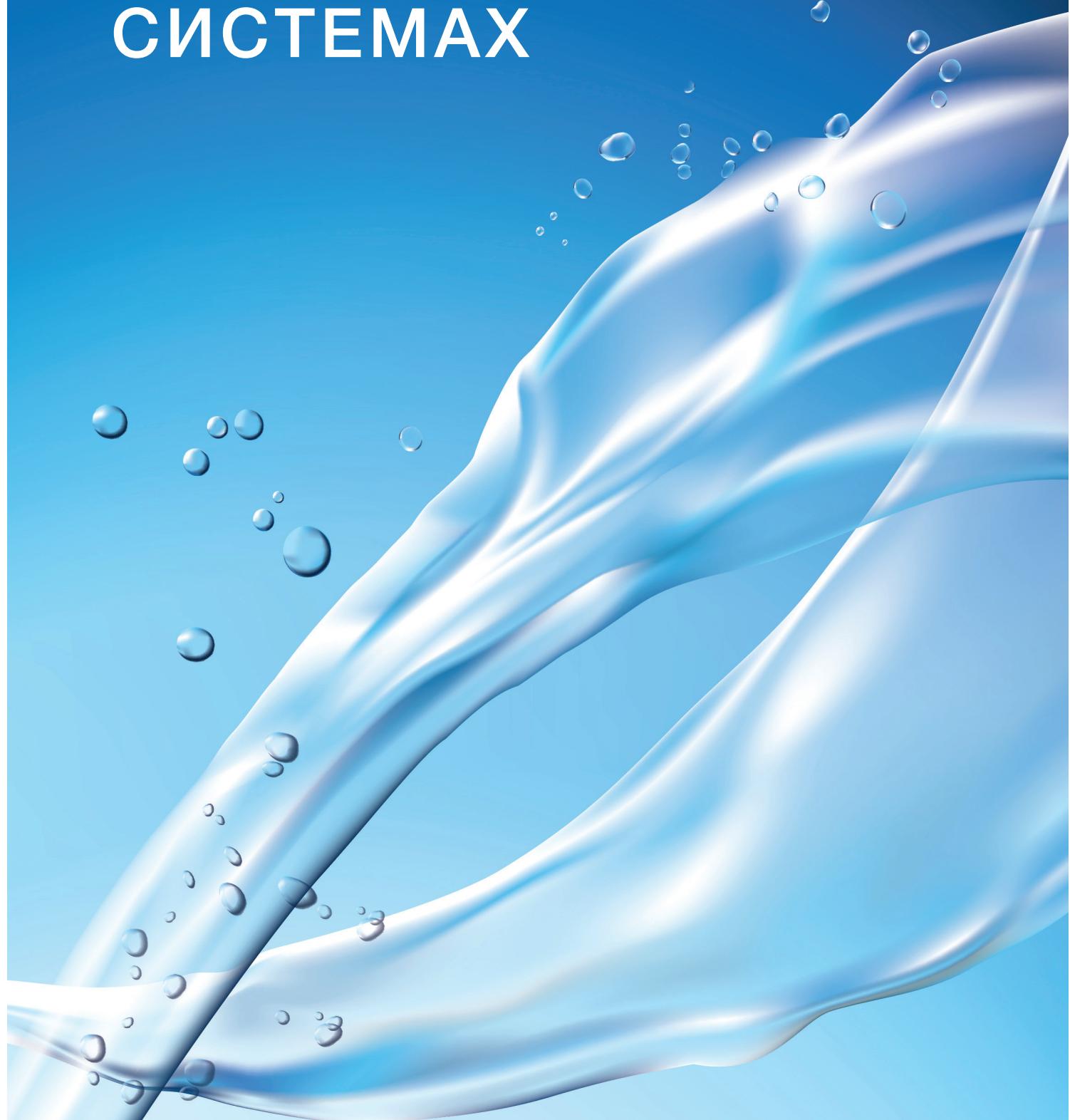


Рис. 1. Иллюстрация взаимодействия света и пространственно-ограниченного прямозонного полупроводника через непрямые оптические переходы

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной Казанскому федеральному университету на выполнение государственного задания в сфере научной деятельности (FZSM 2025 — 0004).

- [1] S. Kharintsev, E. Battalova, V. Mkhitaryan and V. Shalaev, How near-field photon momentum drives unusual optical phenomena: opinion, *Optical Materials Express*, 14, 2017-2022 (2024).
- [2] S. Kharintsev, E. Battalova, A. Noskov, J. Merham, E. Potma and D. Fishman, Photon-momentum-enabled electronic Raman scattering in silicon glass, *ACS Nano*, 18, 9557–9565 (2024).
- [3] S. Kharintsev, E. Battalova, I. Matchenya, A. Nasibulin, A. Marunchenko and A. Pushkarev, Extreme electron-photon interaction in disordered perovskites, *Adv. Sci.*, 11, 2405709 (2025).
- [4] S. Kharintsev and E. Battalova, Heat generation in spatially confined solids through electronic light scattering, *Nanophotonics*, 14, 2411–2418 (2025).

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ



TERAHERTZ-CALORIMETRY SPOTLIGHTS THE ROLE OF WATER IN BIOLOGICAL PROCESSES

Yao Xu, Martina Havenith

Lehrstuhl für Physikalische Chemie II, Ruhr Universität, 44801 Bochum, Germany

e-mail: yao.xu@rub.de Martina.Havenith@rub.de

Terahertz-calorimetry (THz-calorimetry) has emerged as a transformative tool for unraveling the dynamic role of water in biological processes, offering unprecedented insights into hydration dynamics, molecular interactions, and thermodynamic properties at the nanoscale. This interdisciplinary technique combines terahertz spectroscopy—sensitive to hydrogen bond networks and low-frequency molecular motions—with calorimetry to quantify heat changes, enabling a holistic understanding of water's structural and functional contributions in biological systems. In this talk, I will highlight and discuss a few interesting applications with my personal insights into the microscopically diverse behavior of water.

- [1] Havenith, M.; Chen, W.; Pezzotti, S.; Novelli, F.; Yu, X.; Hoberg, C. Terahertz-Calorimetry Spotlights the Role of Water in Biological Processes. *Nature Rev. Chem.* 2025, 9, 481-494.
- [2] Mukherjee, S.; Ramos, S.; Pezzotti, S.; Kalarikkal, A.; Prass, T. M.; Galazzo, L.; Gendreizig, D.; Barbosa, N.; Bordignon, E.; Havenith, M.; Schäfer, L. V. Entropy Tug-of-War Determines Solvent Effects in the Liquid–Liquid Phase Separation of a Globular Protein. *J. Phys. Chem. Lett.* 2024, 15 (15), 4047–4055.
- [3] Mahanta, D. D.; Brown, D. R.; Webber, T.; Pezzotti, S.; Schwaab, G.; Han, S.; Shell, M. S.; Havenith, M. Bridging the Gap in Cryopreservation Mechanism: Unraveling the Interplay between Structure, Dynamics, and Thermodynamics in Cryoprotectant Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* 2024, 128 (15), 3720–3731.
- [4] Novelli, F.; Chen, K.; Buchmann, A.; Ockelmann, T.; Hoberg, C.; Head-Gordon, T.; Havenith, M. The Birth and Evolution of Solvated Electrons in the Water. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2023, 120 (8), e2216480120.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЧИСТОЙ ВОДЫ, ВЫЯВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО СВЕТОРАССЕЯНИЯ

Арутюнян А.В., Иванова М.А.

Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константина
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»,
Гатчина Ленинградской обл., Орлова Роща, д. 1

e-mail: arut61@mail.ru

Проведено исследование параметров лазерного светорассеяния в различных чистых жидкостях: этанол, метanol, концентрированная соляная кислота, толуол, хлороформ и др., и вода. Показано, что характер распределения по амплитудам интенсивности рассеянного водой света качественно отличается от остальных жидкостей. Выявлена узкая температурная область – 24–27.5°C, в пределах которой возникают заметные изменения в распределении интенсивности рассеянного водой света. Эти же изменения в указанной температурной области хорошо отражаются и на временной зависимости интенсивности, и на построенной на ее основе автокорреляционной функции интенсивности. Не соответствующий молекулярным термодинамическим флуктуациям характер распределения интенсивности рассеянного водой света в широкой области температур и существование узкой «переходной» температурной области, по всей видимости, свидетельствуют о сравнительно крупномасштабных структурных образованиях в воде и о возможной их структурной перестройке в интервале 24–27.5°C. Кроме того, обсуждается вопрос применимости стандартного подхода в методе динамического светорассеяния при интерпретации измеряемых параметров в терминах размеров обнаруженных структурных образований в воде.

УФ МИКРОСКОП ДЛЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ И МЕДИЦИНСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ 200-1000 НМ

Крашенинников В.Н.¹, Сариева Д.О.^{1,2}, Вайнер Ю.Г.^{1,2}

1- Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, г.Троицк, ул. Физическая, д.5

2- Московский физико-технический институт, 141701, г. Долгопрудный
Московской области, Институтский пер., д.9

3- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, г.Москва, ул. Мясницкая, д.20

e-mail: vainer@isan.troitsk.ru

Низкий уровень поглощения и малая разница величин коэффициента преломления воды и большинства компонентов биологических сред в обычно используемых для оптической микроскопии областях спектра, в диапазоне длин волн 250 — 1000 нм сильно ограничивают реальные возможности применения методов оптической микроскопии для медицинской диагностики и изучения биологических тканей. Для уменьшения указанных проблем применяют окраску исследуемых объектов, специальными красителями, что может приводить к существенным изменениям их свойств и искажению получаемой информации. Переход к более коротковолновому излучению в область длин волн 200-250 нм позволил бы резко увеличить реальные возможности оптической микроскопии в решении большинства задач медицины и биологии, однако яркость обычно применяемых в этой области источников излучения резко падает при переходе в УФ диапазон, короче 250 нм. В последнее время в качестве источников УФ излучения стали использовать УФ светодиоды, однако они излучают в весьма узких, ограниченных по длинам волн участках спектра, и не позволяют проводить измерения в области короче 250 нм.

В докладе сообщается о создании УФ микроскопа, работающего в диапазоне длин волн от 200 до 1000 нм, в качестве источника излучения в котором используется разработанный, авторами яркий источник излучения перестраиваемого по длинам волн от ближнего ИК до вакуумного УФ диапазона, основанный на ярком “точечном” лазерном разряде в ксеноне при высоком давлении газа, возбуждаемым мощным лазерным излучением.

Рассматриваются оптическая схема и конструкция созданного микроскопа и источника излучения, сообщается об их основных параметрах. Приводятся результаты исследования ряда биологических тканей, с использованием разработанного УФ микроскопа без применения окраски. В частности, демонстрируются результаты исследования срезов тканей почек человека, пораженных раковой опухолью (светлоклеточный рак), и клеток эпителия слизистой оболочки кишечника человека в стадии острого воспаления (токсигенный штамм *c. difficile*).

Обсуждаются перспективы применения созданного УФ микроскопа для биологических исследований и медицинской диагностики.

ТРОЙНЫЕ ВОДНЫЕ ПРИРОДНЫЕ ГЛУБОКИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИЕ РАСТВОРИТЕЛИ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИИ БЕЛКОВЫХ КОМПОНЕНТОВ

Ванина А.С., Сычев А.В., Постников Е.Б.

Курский государственный университет, ул. Радищева, д. 33, г. Курск, 305000

e-mail: vanina.nast.05@gmail.com

Природные глубокие эвтектические растворители (NADES) являются относительно новым классом «зеленых» растворителей с уникальными физико-химическими свойствами, имеющими особое значения для биотехнологических и биомедицинских сфер, где требуется высокая степень биобезопасности и нетоксичности [1].

Среди огромного разнообразия возможных комбинаций компонентов и их соотношений, тройные смеси, сочетающие в себе натуральные компоненты (такие как органические кислоты и сахара) и небольшое количество воды, привлекают особое внимание в контексте их возможного использования для экстракции биополимеров в качестве полярного растворителя, богатого донорно-акцепторными сайтами.

На основе результатов, следующих из физико-химического анализа такого типа NADES [2], в нашей работе был рассмотрен природный глубокий эвтектический растворитель, состоящий из лимонной кислоты, глюкозы и воды, на предмет возможности его использования для извлечения коллагена из кожи бесчешуйчатой рыбы в сравнении с одним из традиционных методов экстракции, заключающимся в кислотном разволокнении подготовленного сырья слабым раствором органической кислоты (лимонной в данном случае). NADES в данном случае, несмотря на высокую концентрацию кислоты, продемонстрировал отличительное от раствора кислоты поведение в процессе обработки сырья. Результаты исследования полученных продуктов показали, что применение глубокого эвтектического растворителя не только ускоряет процесс обработки биологического материала, сохраняя нативную структуру белка, что подтверждается сканирующей электронной микроскопией. Кроме этого, в отличие от раствора органической кислоты, NADES способствует эффективному разделению липидной и белковой фракции, нарушая коллоидную стабильность липидов с их последующей агрегацией. Эффективность данного подхода подтверждена оптической микроскопией с окрашиванием липофильным красителем Sudan III, позволившей идентифицировать липидные включения. На рис. 1 приведены фотографии окрашенных материалов после обработки в растворе лимонной кислоты (а), в NADES (б).



Рис.1 – Фотографии участков кожи после обработки в (а) растворе лимонной кислоты, (б) NADES, показывающие распределение образец очищенного белка (слева) и окрашенных липидных компонентов (вправа).

Использование глубоких эвтектических растворителей на основе природных компонентов с добавлением небольшого количества воды может быть альтернативным безопасным высокополярным растворителем для интенсификации и экологизации процессов деликатной экстракции и разделения белковых и липидных фракций из биологического сырья.

[1] Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine, D. C. Larkin, S.-N. Chen, G. F. Pauli, Natural deep eutectic solvents: properties, applications, and perspectives, *Journal of Natural Products*, 81, 679–690 (2018)

[2] E.B. Postnikov, A.S. Vanina, M. Wasiak, A.V. Sychev, M. Chorążewski, Molecular thermodynamics of aqueous systems: Binary and ternary solutions/mixtures (Royal Society of Chemistry), Thermodynamic properties of natural deep eutectic solvents and their aqueous solutions exemplified by fructose-citric acid-water mixtures (2026, in press).

ВЛИЯНИЕ УРОМОДУЛИНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЧИ

**Верлов Н.А.¹, Ланда С.Б.¹, Бурдаков В.С.¹, Иванова Л.А.¹,
Волков В.В.², Эмануэль В.Л.³**

1- ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, Россия

2- Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт»,
119333, г. Москва, Россия

3- ФГБОУ ВО «Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет имени
академика И.П. Павлова» Министерства здравоохранения Российской Федерации,
197022, г. Санкт-Петербург, Россия

e-mail: verlov_na@pnpi.nrcki.ru

Уромодулин является ключевым гликопротеином мочи человека, играющим важную роль в поддержании гомеостаза мочевыводящих путей через формирование супрамолекулярных структур. В данном исследовании изучалось влияние уромодулина на макроскопические (вязкость) и микроскопические (подвижность наночастиц) реологические характеристики растворов.

Для исследования использовались образцы мочи здоровых добровольцев ($n = 6$). Уромодулин выделяли методом ультрафильтрации через мембрану с отсечкой 300 кДа с последующим концентрированием с помощью полиэтиленгликоля. Структурные исследования проводили методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на установке «АМУР-К». Макроскопическую вязкость измеряли ротационным вискозиметром Brookfield DV2TLV. Микроскопические реологические свойства оценивали методом анализа треков наночастиц (NTA) с использованием флуоресцентных латексных сфер размером 32, 70 и 150 нм. Концентрацию уромодулина определяли иммуноферментным методом.

Методом МУРР установлено, что уромодулин образует динамическую полимерную сеть с характерными структурными элементами: центральная филаментная ось диаметром 2,7 нм, боковые цепи шириной 8,9 нм и ячейки полимерной сети размером ~28 нм при концентрации белка 5 г/л. Эти данные хорошо согласуются с результатами криоэлектронной микроскопии [1]. Измерения макроскопической вязкости показали, что в диапазоне концентраций от 0,004 до 1 г/л уромодулин не вызывает достоверных изменений динамической вязкости растворов.

В то же время анализ подвижности наночастиц выявил существенное влияние уромодулина на микроскопические реологические свойства. При увеличении концентрации белка наблюдалось систематическое изменение распределения коэффициентов диффузии частиц: переход от узких симметричных к широким асимметричным распределениям со смещением максимума в сторону меньших значений. Эффект был наиболее выражен для крупных частиц (150 нм) и менее заметен для мелких (32 нм). При концентрации уромодулина 0,25 г/л коэффициент диффузии частиц размером 150 нм снижался в 3,5 раза по сравнению с контролем.

Наблюдаемые изменения объясняются формированием сетчатой структуры из полимерных филаментов уромодулина, которая селективно ограничивает подвижность частиц в зависимости от их размера относительно размера ячеек сети. При увеличении концентрации белка происходит уменьшение размера ячеек, что приводит к более выраженному ограничению подвижности крупных частиц.

[1] Weiss G.L., Stanisich J.J., Sauer M.M., et al., Architecture and function of human uromodulin filaments in urinary tract infections, *Science*, vol. 369, pp. 1005-1010, (2020).

ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧЕК ДНК И БЕЛКОВ МЕТОДОМ ТЕРАГЕРЦЕВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Горовой Ю.М.¹, Пеньков Н.В.²

¹ФБГОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»;
150023, Россия, г. Ярославль, Московский проспект, 88

²Институт биофизики клетки, Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований РАН», Пущино, Московская обл. 142290, Россия

e-mail: gorovoyj@mail.ru

Существенная информация о гидратной оболочке молекул ДНК и белков получена методом терагерцевой спектроскопии временного разрешения (ТГц-ТВР) [1,2]. Анализ спектра комплексной диэлектрической проницаемости водных растворов ДНК и белков по параметрам, характеризующим, в частности, резонансные амплитуду и частоту колебаний связанных молекул воды, позволил установить, что толщина гидратного слоя не сводится к одному – двум слоям молекул воды; гидратный слой значительно обширнее. Особенности гидратных оболочек молекул ДНК и белка – следствие взаимодействия воды с этими макромолекулами, поэтому результаты статистической физики сложных (взаимодействующих) систем применимы для интерпретации экспериментальных данных [1,2]. Доказательство теорем Лиувилля и Нётер для классических и квантовых супрамолекулярных систем выявило параметр I_c , характеризующий глубину взаимодействия таких систем [3,4], т.е. размеры гидратных оболочек молекул ДНК и белка. Физический смысл I_c – логарифм деформации фазового объёма Гиббса или разность энтропий супрамолекулярной системы в различных конформациях [3,4]. Варьирование параметров гидратного слоя (конформаций) достигалось помещением ДНК в растворы различных солей и варьированием pH растворов белка. Поскольку метод (ТГц-ТВР) позволяет определить резонансные амплитуду и частоту колебаний связанных молекул воды, то на основе модели супрамолекулярной системы как группы связанных осцилляторов [3,4] были сделаны оценки изменения параметра I_c для различных конформаций. Нативная ДНК имеет наибольшую гидратную оболочку; присутствие ДНК увеличивает I_c на 1,4% по сравнению с ненарушенным (базисным) раствором. ДНК в растворе MgCl₂ увеличивает I_c на 1,2% (слабое нарушение гидратного слоя); ДНК в растворе KCl увеличивает I_c на 0,6% (сильное нарушение слоя). Присутствие белка увеличивает I_c на 0,2% в растворе с pH = 2,5 по сравнению с базисным раствором; уменьшает I_c на 0,6% в растворе с pH = 6,5 (нативное состояние); увеличивает I_c на 1,2% в растворе с pH = 8,5. Эти данные соответствуют трактовке результатов экспериментов в работах [1,2]. Относительно слабое проявление гидратного слоя нативных молекул белка обусловлено плотной глобулой нативного белка с малой площадью поверхности [2]. I_c рассчитан как разность энтропий белка и ДНК в нативной и денатурированной конформации при различной гидратации [5,6]. I_c гидратного слоя нативной ДНК на 8,2% больше, чем денатурированной; у белка, наоборот, на 11,2% меньше. Параметр I_c позволяет анализировать данные, полученные разными методами.

- [1] Penkova, N.A.; Sharapov, M.G.; Penkov, N.V. Hydration Shells of DNA from the Point of View of Terahertz Time-Domain Spectroscopy. Int. J. Mol. Sci. 2021, 22, 11089. <https://doi.org/10.3390/ijms22011089>
- [2] Penkov N.V. Peculiarities of the Dynamical Hydration Shell of Native Conformation Protein Using a Bovine Serum Albumin Example. Applied Spectroscopy 2024, Vol. 78(10) 1051–106 DOI: 10.1177/00037028241261097
- [3] Y. Gorovoy. The Relationship between Symmetry and Specific Properties of Supramolecular Systems. Symmetry, 14, 2070 (2022). <https://doi.org/10.3390/sym14102070>
- [4] Gorovoy, Y.; Rodionova, N.; Stepanov, G.; Petrova, A.; Penkova, N.; Penkov, N. Theoretical Description of Changes in Conformation and Symmetry of Supramolecular Systems During the Reception of a Molecular Signal. Int. J. Mol. Sci. 2025, 26, 6411. <https://doi.org/10.3390/ijms26136411>
- [5] Мревлишвили Г.М., Мдзниашвили Т.Д., Метревели Н.О., Какабадзе Г.Р. Теплоемкость ДНК в нативном и денатурированном состояниях. Биофизика. 1992. т. 37, вып..5. с. 859 - 860.
- [6] Белопольская Т.В.. Церетели Г.И., Грунина Н.А. Индуцированные теплом структурные переходы в миоглобине при изменении водного окружения. Вестник СПбГУ. 1997. вып.4. с.66-73.

АУТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Дегтярева О., Терпугов Е.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Пущинский научный центр биологических исследований Российской академии наук»
142290, Московская область, г. Серпухов, г. Пущино, ул. Институтская, д.3

e-mail: olga_degt@mail.ru

Аминокислоты - основные строительные блоки белков - используются как простые модели для изучения функциональных свойств и поведения белков. Относительно простое строение аминокислот, между тем, не является гарантией их простого поведения в водных растворах. Хотя строение и свойства аминокислот в изолированном состоянии достаточно хорошо изучены теоретически и экспериментально, свойства и поведение аминокислот в водных растворах все еще слабо изучены.

Неароматические аминокислоты в основном считаются нефлуоресцирующими из-за отсутствия у них обычных флуорофоров. Однако при высоких концентрациях они демонстрируют способность излучать в ближнем УФ-и видимом диапазоне. Здесь мы демонстрируем эти свойства на примере L-лизина (Lys) и L--аргинина L-(Arg). Лизиновая или аргининовая аминокислота, когда она не связана с белком, проявляет необычные фотофизические свойства, демонстрируя зависимую от концентрации и возбуждения люминесценцию в водном растворе, что, действительно, довольно необычно, поскольку Lys и Arg не имеет никаких ароматических остатков или сопряженных систем для возникновения флуоресценции. Это интересное явление в последнее время привлекло внимание многих исследователей, и были предложены различные объяснения происхождения этой флуоресценции. Одно из широко принятых обоснований люминесценции неароматических аминокислот заключается в том, что они могут самоорганизовываться благодаря своей цвиттерионной природе и повышенной способности к образованию водородных связей. Считается, что зарядовое состояние аминокислот, а также межмолекулярные взаимодействия, такие как водородные связи, взаимодействия Ван-дер-Ваальса и т. д. играют решающую роль в отображении их кластеризации посредством различных пространственных конформаций [1-3].

В настоящей работе помимо зависящей от концентрации и возбуждения флуоресценции водных растворов Lys и Arg мы впервые продемонстрирована их способность излучать замедленную флуоресценцию при комнатной температуре. Замедленная отличается от обычной флуоресценции большой длительностью излучения и слабой интенсивностью. Специфика устойчивой замедленной флуоресценции со значением максимума и формой спектра, свойственных обычной флуоресценции соответствует термоактивированной замедленной флуоресценции. Такой феномен является редкостью даже для органических красителей, что позволяет предположить, что флуоресценция неароматических аминокислот в водном растворе, действительно, возникает из самоагрегированной формы(форм), а не из самого мономера аминокислот [1, 3]. Это интересное фотофизическое свойство неароматических аминокислот требует дальнейших исследований, важных для понимания их физической природы и потенциальных применений в материальных и биотехнологических науках.

- [1] L Homchaudhuri and R Swaminathan. Novel absorption and fluorescence characteristics of l-lysine, Chem. Lett., 30, 844-845, (2001).
- [2] L. Homchaudhuri and A.G. Swaminathan. Near ultraviolet absorption arising from lysine residues in close proximity: a probe to monitor protein unfolding and aggregation in lysine-rich proteins, Bull. Chem. Soc. Jpn., 77, 765-769, (2004).
- [3] X. Chen, W. Luo, H. Ma, Q. Peng, W.Z. Yuan, and Y. Zhang. Prevalent intrinsic emission from nonaromatic amino acids and (poly(aminoacids), Sci. China Chem., 61, 351-359, (2018).

СВЯЗЬ ВЯЗКОСТИ И ИЗОТОПНОГО СОСТАВА ВОДНОЙ СРЕДЫ С РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЭНЕРГИИ В ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЯХ МОЛЕКУЛЫ ДНК

Дорохова А.А.^{1,2}, Леонтьева О.М.^{1,2}, Джимак С.С.^{1,2}

¹ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

²ФГБУН ФИЦ «Южный научный центр РАН», 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

e-mail: 013194@mail.ru

Выполнен расчет распределения энергии водородных связей в динамике по времени после торсионного воздействия на молекулу ДНК [1]. Проведены расчеты вероятности возникновения зон с разрывами водородных связей между парами азотистых оснований в молекуле ДНК при попадании атома дейтерия в водородные связи между ними. Методами математического моделирования исследовано влияние вязкости водной среды и внешнего торсионного воздействия на стабильность CAG-тракта в гене ATXN2 [2-4]. Установлено, что при увеличении CAG-тракта ($k > 40$ CAG повторов) при уменьшении значения вязкости происходит увеличение количества зон с разорванными водородными связями, а увеличение значения вязкости приводит к стабилизации молекулы ДНК. Известно, что тринуклеотидные повторы являются причиной многих нейродегенеративных заболеваний, пока не поддающихся лечению [5, 6]. В связи с чем остается актуальным вопрос о причинах возникновения, методах профилактики или лечения таких заболеваний. Проведенные расчеты позволили установить, что попадание даже одного атома дейтерия в водородные связи между парами азотистых оснований CAG-тракта в гене ATXN2 позволяют его стабилизировать.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Кубанского научного фонда и Российского научного фонда в рамках проекта № 24-14-20014, <https://rscf.ru/en/project/24-14-20014>.

- S. Dzhimak, A. Svidlov, A. Elkina, E. Gerasimenko, M. Baryshev, M. Drobotenko, Genesis of Open States Zones in a DNA Molecule Depends on the Localization and Value of the Torque, Int. J. Mol. Sci. 23, 8, 4428 (2022).
- A. Dorohova, O. Lyasota, S. Dzhimak, A. Svidlov, O. Leontyeva, M. Drobotenko, Fluctuations in Medium Viscosity May Affect the Stability of the CAG Tract in the ATXN2 Gene, Biomedicines, 12, 10, 2396 (2024).
- M. Manghi, N. Destainville, Physics of base-pairing dynamics in DNA, Phys. Rep. 631, 1–41 (2016).
- A.A. Grinevich, L.V. Yakushevich, On the modeling of the motion of a transcription bubble under constant torque, Biophysics, 61, 4, 539–546 (2016).
- M.I. Drobotenko, O.M. Lyasota, J.L. Hernandez-Caceres, R.R. Labrada, A.A. Svidlov, A.A. Dorohova, M.G. Baryshev, Y.D. Nechipurenko, L.V. Pérez, S.S. Dzhimak, Abnormal open states patterns in the ATXN2 DNA sequence depends on the CAG repeats length. Intl. J. Biol. Macromol. 276, 1, 133849, (2024).
- A. Dorohova, O. Lyasota, A. Svidlov, A. Anashkina, E. Tekutskaya, S. Dzhimak, M. Drobotenko, Ratio of AT and GC pairs in the zones of open states genesis in DNA molecules. Front. Biosci. (Landmark Ed), 29, 11, 381, (2024).

ПРИРОДА ГИДРОФОБНОГО ЭФФЕКТА В ВОДЕ – ТЕОРИЯ КОРРЕЛИРОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ

Евстигнеев М., Дегтяр А., Гаджи А., Лантушенко А.

*Институт перспективных исследований, Севастопольский государственный университет,
ул. Университетская, 33, Севастополь, 299053, Российская Федерация*

e-mail: max_evstigneev@mail.ru

Обсуждается проблематика существующих подходов к интерпретации физической природы гидрофобного эффекта (ГЭ) в воде. Несмотря на большой объем накопленных экспериментальных данных о термодинамическом профиле ГЭ, степени детализации изменений структуры водного окружения при гидрофобном растворении, получаемой методами молекулярного моделирования, лазерной терагерцовой спектроскопии и др., существует выраженное противоречие в понимании физической природы ГЭ: от фокусировки на взаимодействии «растворенное вещество-вода» и игнорировании роли взаимодействий «вода-вода» - до, наоборот, возведения взаимодействий «вода-вода» в ранг ключевых факторов ГЭ при одновременной минимизации роли взаимодействий «растворенное вещество-вода».

В настоящем докладе кратко описана новая неэмпирическая статистико-термодинамическая теория гидрофобного эффекта в полярных жидкостях – теория коррелированных состояний [1]. В основе этой теории лежит представление о ГЭ как балансе двух физических процессов – формирование коррелированных пар «растворенное вещество-молекула воды» и формирование интерфейса «растворенное вещество-растворитель». Применение аппарата статистической термодинамики к описанию баланса этих двух факторов позволило получить аналитические выражения для расчета изменения термодинамических потенциалов и их производных в стандартном эксперименте переноса неполярной молекулы из газовой фазы в водную фазу в широком диапазоне температур (изменения свободной энергии Гиббса, энталпии, энтропии, теплоемкости при постоянном давлении, растворимости). Приложение полученной системы уравнений ГЭ к описанию классических наборов экспериментальных данных по микрокалориметрическому измерению термодинамических потенциалов гидратации и их производных продемонстрировало хорошее соответствие теоретического расчета и эксперимента в широком диапазоне температур и типов неполярных молекул. На основании этого была дана интерпретация основным экспериментальным проявлением ГЭ (наличие температуры экстремума энергии Гиббса, наличие температуры минимума растворимости, наличие изоэнталпийной и изоэнтропийной температур, температурные зависимости термодинамических потенциалов и др.), дано термодинамическое доказательство эмпирически постулированной более 40 лет назад взаимосвязи величины термодинамических потенциалов ГЭ с изменением площади поверхности, доступной растворителю, получены аналитические выражения для микроскопических коэффициентов «гамма», увязывающих между собой изменения энергии Гиббса, теплоемкости и энтропии при гидрофобном растворении.

В рамках нового подхода, развитого в теории коррелированных состояний, пересмотрены некоторые устоявшиеся подходы к объяснению физической природы ГЭ, в частности, суждение о ГЭ как эффекте «исключенного объема», и о природе высокого положительного значения изменения теплоемкости гидрофобного растворения как следствия структурных изменений в ближайшей гидратной оболочке растворенного вещества.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 25-22-00085.

[1] M. P. Evstigneev, A. D. Degtyar and A. O. Lantushenko, The Correlated States Theory of the Hydrophobic Effect, *Journal of Physical Chemistry B*, V.129, N21, P. 5245-5267 (2025).

ДИНАМИКА ВОДЫ КАК ИНДИКАТОР СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ БИОСИСТЕМ

Зуев Ю.¹, Feldman Yu. ²

1- Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН, 420111, Казань, ул. Лобачевского 2/31б Российская Федерация

2- Institute of Applied Physics, The Hebrew University of Jerusalem, Jerusalem, Israel

e-mail: yufzuev@mail.ru

Вода является активным участником биохимических и физиологических процессов в живых системах. В докладе рассматриваются физические свойства воды, их зависимость от окружающей биологической матрицы и использование воды в качестве структурного маркера среды при исследовании подвижности воды методами широкополосной диэлектрической спектроскопии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Современные достижения в области техники широкополосной диэлектрической спектроскопии и ЯМР позволяют исследовать динамическое поведение воды в условиях структурных ограничений, в сочетании с гидратацией и взаимодействие с биомакромолекулами и границами раздела фаз. Эти методы позволяют экспериментально зафиксировать отклонения динамической структуры воды в биосистемах от ее свойств в свободном объеме, как результат различных специфических взаимодействий воды с ее локальным окружением. Микроволновая диэлектрическая спектроскопия, в частности, посредством анализа γ -дисперсии, фиксирует нарушения в сети водородных связей воды, вызванные взаимодействиями с ионами, макромолекулами и клеточными структурами. Дополнительные исследования диффузии и релаксации ЯМР позволяют точно характеризовать подвижность воды и эффекты структурных ограничений. Данные, полученные на биологических тканях, клетках и модельных системах, таких как микроэмulsionи вода/масло, эритроциты, белковые и полисахаридные гидрогели, демонстрируют, как характеристики воды могут служить индикаторами её роли в стабильности и функционировании биологических систем. Признание воды в качестве чувствительного датчика контроля состояния биологического систем открывает новые горизонты в биофизике, медицинской диагностике и понимании фундаментальных явлений жизни.

Работа частично поддержана РНФ, грант 23-64-10020.

ГИГАНТСКИЕ КЛАСТЕРЫ ВОДЫ: ДЕТЕКЦИЯ В СМЕСЯХ ВОДА–ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД С ПОМОЩЬЮ СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Кононова Е.Г.¹, Орлова А.В.², Кононов Л.О.²

1- Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук,
119334, Россия, г. Москва, ул. Вавилова, 28

2- Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук,
119991, Россия, г. Москва, Ленинский просп., 47

e-mail: leonid.kononov@gmail.com

С помощью светорассеяния (СРС и ДРС) и ИК-спектроскопии изучены бинарные смеси вода–ДМСО в широком интервале концентраций (C) компонентов (0–100 мол.% ДМСО). Данные СРС и ДРС (рис. 1) указывают на то, что в диапазоне $C = 0.38\text{--}30$ мол.% ДМСО в смесях вода–ДМСО существуют крупные светорассеивающие объекты (гидродинамический радиус $R_h \sim 20\text{--}40$ нм).

По данным ИК-спектроскопии [1] эти объекты являются кластерами, которые состоят из молекул воды, отличающихся от молекул «объемной» воды. Поверхность этих кластеров покрыта слоем водородно-связанных молекул ДМСО, что повышает их оптический контраст и позволяет визуализировать эти кластеры с помощью ДРС. При содержании ДМСО выше 12 мол.% кластеры воды начинают разрушаться и только при $C > 30$ мол.% в растворе появляются свободные молекулы ДМСО. Обнаружение кластеров воды в очень разбавленных растворах (вплоть до $C = 0.38$ мол.%) (рис. 1e) и слабая зависимость их размера от концентрации ДМСО (рис. 1c) указывают на то, такие кластеры могут присутствовать и в «чистой» воде, вообще не содержащей ДМСО.

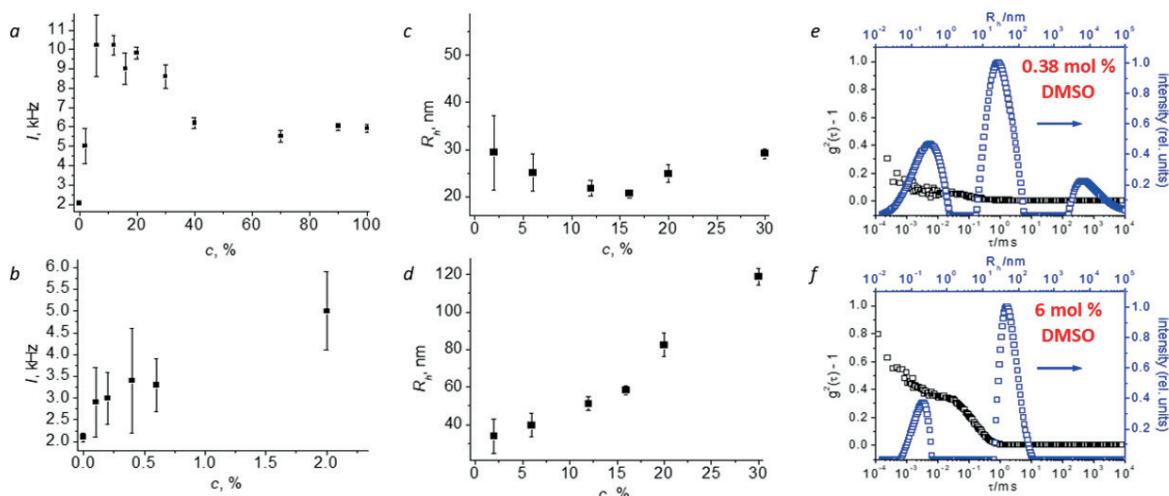


Рис. 1. Данные светорассеяния для бинарных смесей вода–ДМСО (с, мол. %). Интенсивность рассеянного света (I , кГц) для смесей вода–ДМСО в диапазоне концентраций ДМСО 0–100 мол. % (a) и 0–2 мол. % (b). Гидродинамические радиусы (R_h) светорассеивающих частиц для смесей вода–ДМСО в диапазоне концентраций 2–30 мол. % ДМСО, которые были рассчитаны с использованием соотношения Стокса–Эйнштейна с использованием вязкости среды (раствора) (c) или вязкости растворителя (воды) (d). Корреляционные функции и взвешенные по интенсивности распределения по размерам для смесей вода–ДМСО с концентрацией 0.38 (e) и 6 (f) мол. % ДМСО. Приведены средние значения и стандартное отклонение для каждой концентрации ДМСО (три независимо приготовленных раствора).

[1] Z.S. Klemenkova and E.G. Kononova, Elucidation of the Water–DMSO Mixing Process Based on an IR Study, J. Solution Chem., 44, 280–292 (2015).

ФЛЮОРЕСЦЕНЦИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ АМИНОКИСЛОТ, НЕ СОДЕРЖАЩИХ ХРОМОФОРНЫЕ ГРУППЫ

Лобышев В.И., Дубровский А.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет
Москва, 119991, ГСП-1, Ленинские горы, дом 1, стр. 2

e-mail: lobyshev@yandex.ru

Среди различных типов излучения нетепловой природы – механо-, соно-, трибо-, электро-, катодо-, радио-, фото-, хемо-, био- и термо-люминесценции в биофизических приложениях наиболее популярны исследования флюоресценции или фотолюминесценции с коротким временем возбужденного состояния молекул. Из всех аминокислот, присутствующих в биополимерах только три аминокислоты – фенидаланин, тирозин и триптофан, имеющие хромофорные группы, обладают собственной флюоресценцией. Нами было впервые показано, что при уменьшении концентрации водного раствора глицилтриптофана интенсивность флюоресценции монотонно уменьшается, но затем в области 10^{-8} М резко возрастает, образуя пик с интенсивностью, эквивалентной таковой в растворе с концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М [1]. Более того, глициласпарагин, не обладающий хромофорными группами также проявляет аналогичную закономерность в области малых концентраций (Рис.1).

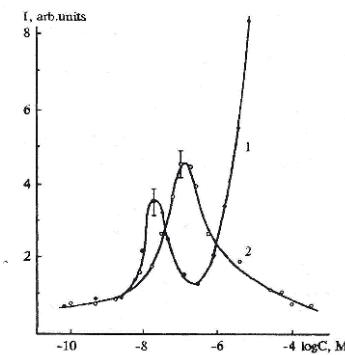


Рис.1. Зависимость интенсивности флюоресценции от концентрации глицилтриптофана -1 и глициласпарагина -2. Длина волны возбуждения 310 нм, излучения -410 нм.

Была обнаружена также люминесценция дистиллированной воды [1-6]. При концентрации глициласпарагина 10^{-6} М интенсивность люминесценции раствора превышает интенсивность люминесценции воды в 2 раза, при этом положение максимумов спектра излучения не изменяется. Рассмотрена длительная эволюция интенсивности флуоресценции растворов дипептидов и дистиллированной воды. Предполагаемый механизм наблюдаемых эффектов связан с самоорганизацией в водных растворах мезоструктур с размером порядка 100 нм и получил название агрегационной флюоресценции [7].

- [1] В.И. Лобышев, Б.Д. Рыжиков, Р.Э. Шихлинская, Т.Н. Мазурова. Собственная люминесценция воды и сильно разбавленных растворов дипептидов. Биофизика, 39, 65-570, (1999).
- [2] В.И. Лобышев, Б.Д. Рыжиков, Р.Э. Шихлинская. Особенности люминесценции воды, обусловленные полиморфизмом ее структур. Вестник Моск. унив., Сер.3, 36, с48-54, (1995).
- [3] В.И. Лобышев, Б.Д. Рыжиков, Р.Э. Шихлинская. Спонтанные и индуцированные внешними электромагнитными полями долговременные переходные процессы в разбавленных водных растворах глицилтриптофана и воде. Биофизика 43, 710-716, (1998).
- [4] V.I. Lobyshev. Long scale evolution of luminescent properties of water and glycytryptophan solutions, influence of UV irradiation. In: "Optical Diagnostics of Biological Fluids IV", A.V.Priezzhev, Toshimitsu Asakura, editors, Proc. of SPIE, 3599, 52-57, (1999).
- [5] V.I. Lobyshev, R.E. Shikhinskaya, B.D. Ryzhykov. Experimental evidence for intrinsic luminescence of water. J. Molecular Liquids, Elsevier. 82, 73-81, (1999).
- [6] А.А. Дубровский, В.И. Лобышев. Люминесценция водных растворов глицина и его N-метил производных. Биофизика, 52, 593-599, (2007).
- [7] Haoke Zhang, Zheng Zhao, McGonigal P.R., et.al. Clusterization-triggered emission: Uncommon luminescence from common materials. Materials Today, 2019, DOI: 10.1016/j.mattod.2019.08.010

РОЛЬ МАГНИТНОГО ПОЛЯ В ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ВОДЫ В ТЕСТЕ РЕСПИРАТОРНОГО ВЗРЫВА НЕЙТРОФИЛОВ

Новиков В.В., Яблокова Е.В., Фесенко Е.Е.

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Пущинский научный центр биологических исследований РАН», 142290, Пущино Московской области, ул. Институтская, 3

e-mail: docmag@mail.ru

Было показано, что слабые комбинированные магнитные поля (КМП) с статической составляющей 60 нТл и переменной составляющей амплитудой 50 и 100 нТл (при 12,6 Гц) способны активировать нейтрофилы (стимулируют их хемилюминесцентный ответ на введение активатора респираторного взрыва формилированного пептида fMLF в присутствии люминола) как напрямую, так и опосредованно через предварительно инкубированную в этих полях воду [1-3]. Способность влиять на активность нейтрофилов сохраняется в серийных разведениях этой воды при условии, если эти процедуры проходили в геомагнитном поле (ГМП), но утрачивается, если встряхивания проводились в условиях «нулевого» МП (внутри пермаллоевого экрана с остаточным полем 10 нТл). В этой связи представилось важным определить величины остаточного магнитного поля внутри магнитного экрана, при котором найденное нами свойство воды начинает проявляться и достигает уровня, сопоставимого с активностью в ГМП. Как показали эксперименты в диапазоне 10-20000 нТл, пороговое значение постоянного магнитного поля, необходимое для поддержания указанной активности воды, составило 350 нТл. При дальнейшем увеличении поля отмечен рост интенсивности обнаруженных ответов с максимумом при 20 мкТл.

При исследовании магнитных условий, формирующих свойство воды стимулировать нейтрофилы, была изучена зависимость интенсивности их хемилюминесценции от добавки воды, обработанной КМП при величине переменной компоненты в диапазоне амплитуд 25-6000 нТл на частоте 12,6 Гц. В этом случае было обнаружено амплитудное «окно» эффективности 25-250 нТл.

Все эти результаты в совокупности свидетельствуют об определяющей роли магнитных условий в получении и сохранении водой этой биологической активности и могут способствовать улучшению понимания этого феномена (идентификации магнитных моментов, участвующих в эффекте).

[1] V.V. Novikov, E.V. Yablokova, E.E. Fesenko. The role of water in the effect of weak combined magnetic fields on production of reactive oxygen species (ROS) by neutrophils. *Applied Sciences (Switzerland)*, 10(9), 3326, (2020).

[2] V.V. Novikov, E.V. Yablokova, E.E. Fesenko. Stimulation and inhibition of respiratory burst in neutrophils as a result of action of weak combined magnetic fields adjusted to ICR of protonated water forms. *Electromagnetic Biology and Medicine*, 39(4), 364-373, (2020).

[3] E.E. Fesenko, E.V. Yablokova, V.V. Novikov. Weak magnetic fields regulate the ability of high dilutions of water to enhance ROS production by neutrophils. *Applied Sciences (Switzerland)*, 14(8), 3326, (2024).

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СТОЯЧИХ УЛЬТРАЗВУКОВЫХ ВОЛН В БИОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ, МЕДИЦИНЕ И БИОТЕХНОЛОГИЯХ

Пашовкин Т.Н.

*Лаборатория биофизики воды и физико-химических воздействий на биосистемы
ИБК РАН – обособленного подразделения ФИЦ ПНЦБИ РАН,
ул. Институтская, д.3, 142290, г. Пущино. Россия.*

e-mail: pashovkin@mail.ru

Применение стоячих ультразвуковых волн в различных областях биологии, медицины и технологиях связано с возможностью влияния различных пондермоторных сил, действующих в акустическом поле на частицы различного происхождения, в том числе различные клетки с целью очистки среды суспенсирования от примесей, удерживания частиц в объеме суспензии, разделения частиц на фракции, их концентрирования [1-3]. При воздействии стоячей ультразвуковой волны на частицы или клетки в водной суспензии на частицы оказывают воздействие две основные силы: сила радиационного давления, удерживающая частицы в узлах или пучностях переменного давления; сила Стокса, связанная с движением суспенсирующей среды, которая вымывает частицы из узлов. При этом на взвешенные частицы действует первичная акустическая сила (сила радиационного давления), в результате чего частицы движутся к узлам или пучностям стоячей волны в зависимости от свойств материала частицы и среды. При движении в среде, частицы могут сливаться в агрегаты. Изменяя силу Стокса можно осуществить фазовое разделение частиц по их размеру и свойствам.

Фазовое разделение частиц имеет большое значение в таких областях как нефтехимия, биотехнология, фармацевтика, химия, медицина и клеточная биология. Возможность разделения клеток в объеме под действием сил радиационного давления и Стокса привела к развитию ряда новых методов концентрирования и разделения клеток в поле стоячей ультразвуковой волны для научных исследований в области биологии клетки и медицины. В последнем случае это связано с возможностью увеличения эффективности подготовки проб для анализа крови, за счет значительного уменьшения времени выделения необходимых для работы клеток и увеличения времени работы с этими клетками. Дальнейшее развитие ультразвуковых методов разделения и концентрирования клеток, выделенных из различных биологических объектов, зависит не только от разработки новых, более совершенных методов концентрирования и разделения с помощью ультразвуковой техники, но и от изучения физических процессов, которые являются основополагающими для этих методов. Наиболее эффективные аппараты генерации стоячих ультразвуковых волн для использования в биологических и медицинских целях были разработаны Н.Н.Князьевым в Институте аналитического приборостроения РАН (С.-Петербург).

- [1] T. N. Pashovkin and D. G. Sadikova. Cell Exfoliation, Separation, and Concentration in the Field of a Standing Ultrasonic Wave. Acoustical Physics, 2009. V. 55, №. 4–5/ P. 584–593.
- [2] D.G.Sadikova, T.N.Pashovkin. Cell concentration and separation in the field of a standing ultrasonic wave for medicine and biotechnology. Open Journal of Biophysics. 2013. 3, С 70-75. (<http://www.script.org/journal/ojbiphy>)
- [3] Пашовкин Т.Н., Садикова Д.Г. Параметры управления разделением и концентрированием эритроцитов и лимфоцитов крыс, эритроцитов человека в поле стоячей ультразвуковой волны. Биофизика. 2022. Т. 67, вып. 3. С. 562-568.

ДЕЙТЕРИЙ КАК БИОГЕННЫЙ (ЭССЕНЦИАЛЬНЫЙ) ЭЛЕМЕНТ

**Рахманин Ю.А.^{1,2}, Тимаков А.А.³, Егорова Н.А.¹,
Алексеева А.А.¹, Рыжова И.Н.¹, Кочеткова М.Г.¹**

1 – НИИ ЭЧиГОС им. А.Н.Сысина ФГБУ «ЦСП» ФМБА России, Москва,

2 - ФГБУН «ФНЦГ им. Ф.Ф.Эрисмана» Роспотребнадзора, г. Мытищи, Московской области,

3 – ООО «МТК Айсберг», Москва

Водород в природе представлен в виде легкого протия (H_1) и тяжелых изотопов дейтерия (D) и трития (T_2). В организме человека с массой тела в 75 кг около 10% (7,5 кг) приходится на протий, а содержание дейтерия находится на уровне 2,3%, что более чем в 3000 раз меньше содержания протия, но, однако, значительно больше, чем важных для россиян биогенных элементов фтора (F) и йода (I), биологическое значение которых хорошо изучено. Сравнительный анализ отношений D/ H_1 в изотопных составах среднеокеанических вод и крупнейших ледников с содержанием тяжелого и легкого изотопов водорода в организме человека показал накопительный от 2 до 4 раз эффект дейтерия.

В экспериментальных исследованиях показаны положительные биологические эффекты пониженного (примерно в 2 раза) содержания дейтерия как при краткосрочном 25-дневном наблюдении за воздействием токсического вещества циклофосфана и противоопухолевого препарата 5-фторурацила, так и в условиях длительно-го хронического эксперимента при воздействии канцерогенного вещества диметилбензантрацена. В широком диапазоне изученных его концентраций (10, 30, 60, 90, 250 и 1000 ppm) в опытных образцах воды и 145 ppm в контрольном (московская водопроводная вода) 17 исследованных морфологических и биохимических показателей отрицательные биологические эффекты были получены по 3 и 8 показателям при повышенных концентрациях дейтерия (соответственно 250 и 1000 ppm) и по 4 и 6 показателям при значительно пониженным его концентрациям (30 и 10 ppm соответственно). Положительные биологические эффекты были выявлены по 4 показателям при концентрации дейтерия 60 ppm и по 11 показателям при его концентрации на уровне 90 ppm. Такая зависимость характеризует дейтерий как биогенный, эссенциальный элемент, что требует дальнейшего его углубленного изучения в широком диапазоне исследований, и в том числе в направлении влияния на продолжительность жизни экспериментальных животных, связанной с понятием здорового долголетия. В этом плане показано положительное влияние пониженного содержания дейтерия на динамику содержания β -липо-протеидов, коэффициента атерогенности гликемической кривой и суточную глюкозурию у больных сахарным диабетом второго типа (СД₂).

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И РАСТВОРИМОСТЬ ЛАКТОЗЫ МОНОГИДРАТА

Слатинская О.В.¹, Родионова Н.Н.¹, Горовой Ю.М.², Князькова А.И.³, Кистенёв Ю.В.⁴

1- ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг», 129272, Москва, ул. Трифоновская 47.

2- ФБГОУ ВО ЯГТУ, 150023, г. Ярославль, пр. Московский, 88.

3- Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1.

4- Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

e-mail: SlatinskayaOV@materiamedica.ru

Механическое воздействие широко используется в пищевой, фармацевтической и строительной промышленности для увеличения химической активности веществ. В результате механического воздействия изменяются технические и физико-химические свойства материалов (накопление структурных дефектов, аморфизация кристаллов и фазовые превращения) [1]. Целью работы было оценить эффективность гидратации и скорость растворения моногидрата лактозы при механических воздействиях: (1) обработка ударной волной, образующейся в сверхзвуковой струе струйного реактора для поверхностной обработки наночастиц [Патент RU2424049] в диапазоне давлений на ресивере компрессора 2,7 – 15,0 атм.; (2) вибрационной обработки на вортексе (3000 об/мин, 10 сек) согласно технологии, описанной в [3]. Для оценки деформационных изменений структуры лактозы при механическом воздействии использовали Раман спектроскопию. Так же, оценивали скорость растворения (ИК-спектроскопия) и присутствие агрегатов в растворе (динамическое рассеяние света, ζ -потенциал).

Методом Раман спектроскопии выявлены изменения в лактозе после (1): при 7,5 – 10,0 атм. снижается величина I_{470}/I_{430} (увеличение доли аморфной формы лактозы, относительно α -лактозы моногидрата) [3]; при 11,5–15,0 атм. возрастает интенсивность полос 518 и 1654 cm^{-1} (увеличение гигроскопичности лактозы) [3]. Кроме того, с увеличением давления в ресивере компрессора, снижается интенсивность полосы 918 cm^{-1} (растяжение C-C связей) и полосы 356 cm^{-1} (изменение структуры α -аномера моногидрата лактозы) [4]. В области деформации эндоциклических и экзоциклических полос (400–600 cm^{-1}) при воздействии (1), присутствуют изменения, не выявленные при воздействии (2). Для (2) характерно увеличение I_{1087}/I_{1047} (растяжение COO колебаний), рост интенсивности полос 518 и 918 cm^{-1} и отличие от контроля в низкочастотном режиме (7-200 cm^{-1}). Кроме того, при вибрационной обработке на вортексе (2) выявлено увеличение электростатичности, гигроскопичности [4] скорости растворения (на 5,6%) и снижение размеров кристаллов лактозы. При растворении таких образцов, выявлено увеличение размера оптических неоднородностей, снижение вклада частиц менее 30 нм и снижение ζ -потенциала с $-4,8 \pm 0,8$ до $-7,5 \pm 0,8$ мВ, что характеризует изменение заряда на поверхности кластеров лактозы и увеличение их подвижности. Отметим, что для (1) продемонстрировано увеличение слеживаемости порошка лактозы и увеличение среднего гидродинамического размера частиц при растворении образцов.

Таким образом, возможно применение лактозы моногидрата в качестве нейтрального носителя при получении препаратов с применением физического воздействия. Механическая активация вызывает значительные изменения структуры моногидрата лактозы, что, изменяет ее гидратацию и скорость растворения: (1) вызывает выраженные структурные изменения в кристаллической решетке лактозы; (2) оказывает большее влияние на технические свойства порошка и его растворов. При этом, (1) и (2) приводят к росту доли аморфной лактозы в образце.

[1] Д.Ф. Рыжков, О.М. Канунникова и А.А. Шако, Исследование структурно-чувствительных свойств водных растворов механоактивированных глюконатов кальция и натрия, Химическая физика и мезоскопия, 13, 569-576 (2011).

[2] A. Petrova, S. Tarasov, E. Gorbunov, G. Stepanov, O. Fartushnaya, E. Zubkov, I. Molodtsova, V. Boriskin, A. Zatykina, A. Smirnov, S. Zakharova, S. Yaroshenko, A. Ponomareva, N. Petrova, E. Kardash, K. Ganina, N. Rodionova, A. Kovalchuk, O. Epstein, Phenomenon of Post-Vibration Interactions, Symmetry, 16, 20738994 (2024)

[3] P. Niemelä, M. Päälysaho, P. Harjunen, M. Koivisto, V. P. Lehto, J. Suhonen, K. Järvinen, Quantitative analysis of amorphous content of lactose using CCD-Raman spectroscopy, Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 37, 907-911 (2005).

[4] E. Wercigroch, E. Szafraniec, K. Czamara, M.Z. Pacia, K. Majzner, K. Kochan, K. Malek, Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review, Spectrochimica acta part a: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 185, 317-335 (2017).

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАСТИЧНОСТИ ЭРИТРОЦИТОВ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ НАБЛЮДЕНИЯ И ПОПЫТКА ОБЪЯСНЕНИЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ГЕМОГЛОБИНА

Стегайлов В.В., Цинявский Р.Е.

Объединенный институт высоких температур РАН, Игорская ул., 13, стр.2, Москва, 125412
Московский физико-технический институт (НИУ), Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701

e-mail: stegailov@jiht.ru; tsiniavskii.re@phystech.edu

Невозможно преувеличить роль эритроцитов – красных кровяных телец – в жизнедеятельности человека и многих других живых организмов. Эритроциты, а точнее белок-гемоглобин, содержащийся в них, переносят кислород из легких к тканям. Начиная с середины прошлого века, когда была получена кристаллическая структура гемоглобина и были выдвинуты первые теории аллостерического связывания гемоглобина с кислородом, многие исследователи стали использовать гемоглобин как модельный белок при изучении других, более сложных биомолекул [1].

Интересное открытие было сделано в 1998 году в совместной работе немецкой и американской групп. При температуре 36.4°C, очень близкой к нормальной физиологической температуре тела человека (36.6°C) эритроциты испытывают переход, в результате которого их пластичность резко возрастает [2]. При этом никаких внешних изменений не происходит. В дальнейших экспериментах с буферным раствором гемоглобина было продемонстрировано, что этот эффект связан именно с изменением свойств гемоглобина, а не мембранные эритроцитов. Переход наблюдается на графиках зависимости вязкости, эллиптичности и других характеристик раствора гемоглобина от температуры.

Подобные эксперименты были также поставлены над эритроцитами других живых организмов. Как оказалось, температурный переход наблюдался во всех образцах, и температура этого перехода сильно коррелирована с нормальной температурой тела того вида животного, из которого этот гемоглобин взят [3].

К настоящему времени, физические и структурные причины этого перехода не известны, однако есть основание полагать, что ключевую роль в этом переходе занимает взаимодействие воды с гемоглобином.

В работе будут описаны ключевые экспериментальные данные, касающиеся температурного перехода в эритроцитах, а также представлены результаты молекулярно-динамического анализа гидратационной оболочки гемоглобина при различных температурах и дана попытка объяснения этого перехода. Также будут проанализированы результаты моделирования гемоглобина других организмов.

[1] J. F. Storz, Hemoglobin: insights into protein structure, function, and evolution (Oxford University Press), 2018.

[2] G. M. Artmann et al., Temperature transitions of protein properties in human red blood cells, Biophysical Journal, 75, 3179-3183 (1998).

[3] K. F. T. Zerlin et al., Structural transition temperature of hemoglobins correlates with species' body temperature, European Biophysics Journal, 37, 1-10, (2007).

СПЕКТРАЛЬНАЯ И КОЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РЕЗАЗУРИНА И РЕЗОРУФИНА В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ рН

Сычев А.В., Ванина А.В., Постников Е.Б.

Научно-исследовательский центр физики конденсированного состояния, Курский государственный университет, Курск, Радищева 33, 305000, Россия

e-mail: sychev1113@gmail.com

В последнее время натриевая соль резазурина и его восстановленная форма, резоруфин, в виде водных растворов активно используются в качестве индикаторов для широкого спектра применений, от изучения внутриклеточного метаболизма и тестирования активности лекарственных препаратов до экологического мониторинга [1]. Эта возможность основана на высокой чувствительности резазурина к действию ферментов и электрохимических окислительно-восстановительных веществ, выражющейся в высококонтрастном изменении цвета от синего не флуоресцирующего резазурина до розового резорфина, проявляющего флуоресценцию. Это позволяет адаптировать количественные аналитические методы, использующие взаимодействие между установленными спектральными и колориметрическими характеристиками растворов [2].

В то же время, современные применения этих индикаторных красителей ограничены исследованиями, проводимыми только в условиях нейтрального рН. В кислой среде сложная колориметрическая реакция, вызванная множеством сопутствующих химических и биохимических процессов и резко отличающаяся от вышеупомянутой, ограничивает ее использование, несмотря на существующий спрос со стороны биомедицинского и сельскохозяйственного сообществ.

Данное исследование посвящено последовательному комплексному анализу спектральных и колориметрических параметров системы резазурин/резоруфин в водных растворах с различными значениями рН (от 1 до 10). Исследования проводились на полных спектрах в диапазоне видимого света с расчетом соответствующих изменений видимых цветов. Сдвиги спектральных максимумов, вызванные протонированием определенных групп молекул красителей, анализируются соответственно разделению основных компонентов, определяемому свойствами растворителя и реакцией индикатора на химические и биохимические реакции, а также их последствиями в рамках аналитической химической колориметрии.

Дополнительные измерения были проведены для определения оптической плотности с использованием цветного фильтра, адаптированного для практических целей обнаружения жизнеспособной активности микробных культур, загрязняющих жидкие пищевые продукты. Это привело к перспективной практической значимости исследования, направленного на возможность разработки новых колориметрических тестов для мониторинга биохимического состояния окрашенных жидким пищевых продуктов (яблочный, виноградный, ананасовый соки и т. д.) со значениями рН, отличными от нейтральных, например, для оценки их свежести и степени микробного загрязнения.

[1] D.I. Njoku et al., The multipurpose application of resazurin in micro-analytical techniques: Trends from the microbial, catalysis and single molecule detection assays. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 167, 117288 (2023).

[2] A.V. Sychev, A.I., Lavrova, M.Z., Dogonadze, E.B. Postnikov, Establishing Compliance between Spectral, Colourimetric and Photometric Indicators in Resazurin Reduction Test. Bioengineering, 10, 962 (2023).

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГЕМОГЛОБИНА: СТРУКТУРА ГЛОБУЛЫ И ЕЕ СОЛЬВАТНОЙ ОБОЛОЧКИ ПРИ РАЗНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Циняевский Р.Е., Стегайлов В.В.

Объединенный институт высоких температур РАН,
Ижорская ул., 13, стр.2, Москва, 125412
Московский физико-технический институт (НИУ),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701

e-mail: tsinievskii.re@phystech.edu; stegailov@jiht.ru

Гемоглобин – один из наиболее тщательно исследованных белков. Большая часть связанных с гемоглобином исследований посвящены аллостерическому (коллективному) поведению его образующих субъединиц [1] и изучению патологических мутантов.

Однако остаются и менее изученные особенности динамики этого белка. В 1998 году в совместной работе немецкой и американской групп было обнаружено, что при температуре 36.4°C в эритроцитах человека происходит переход, в результате которого их пластичность резко возрастает [2]. Как позднее выяснилось, это обусловлено высокой концентрацией гемоглобина в эритроцитах. Также были проведены эксперименты в буфере из тяжелой воды, в которых температура перехода поднялась до 37.2°C, т.е. произошел сдвиг на 0.8°C, что указывает на роль воды в этом переходе [3]. Однако его физические и структурные причины пока не известны.

В данной работе произведена попытка объяснения температурного перехода в гемоглобине на основе молекулярно-динамического моделирования. Было проанализировано влияние температуры на сольватную оболочку гемоглобина, динамику водородных связей и непосредственно на структуру белка.

Удалось идентифицировать переход и через структуру, и через изменение гидратационной оболочки белка, что указывает на применимость методов молекулярной динамики для изучения динамики белков при условиях отличных от нормальных. Также будут проанализированы аналогичные результаты для молекул гемоглобина, полученных из других организмов.

- [1] J. S. Hub et al. Spontaneous quaternary and tertiary TR transitions of human hemoglobin in molecular dynamics simulation. PLoS computational biology. 6, e1000774 (2018).
- [2] G. M. Artmann et al., Temperature transitions of protein properties in human red blood cells, Biophysical Journal, 75, 3179-3183 (1998).
- [3] G. M. Artmann et al., Hemoglobin senses body temperature, European biophysics journal, 38, 589-600 (2009).

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ В ФАРМАЦИИ



МЕТОД ЖИДКОСТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР В ИССЛЕДОВАНИИ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Васильев В., Шеремета А., Ивлев В., Горянинов С.

ФГАОУ ВО РУДН им. Патриса Лумумбы», г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6

e-mail: vasilyev_vg@pfur.ru

Актуальность. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является современным методом исследования строения индивидуальных органических соединений, состава сложных смесей органического происхождения, в том числе, экстрагированных в водные среды из лекарственного растительного сырья (ЛРС). Преимуществом выбора количественной спектроскопии ЯМР перед рутинными хроматографическими (ВЭЖХ, ГЖХ) методами является возможность определения большинства элементов (H, C, N, O, P, S) в образцах сложной органической матрицы без использования специфических стандартов и эталонов [1].

Цель данной работы – разработка методики количественной спектроскопии ^1H ЯМР для определения подлинности и содержания биологически активных веществ спазмолитического действия в водных растворах, полученных экстрагированием из ЛРС [2].

Материалы и методы. Для получения спектров ^1H ЯМР использовали спектрометр JNM ECA-600 (JEOL, Токио, Япония, 600 МГц). Пробоподготовка включала в себя этапы диспергирования исследуемого образца, обработку в УЗ-ванне в среде дейтерированного ДМСО, с последующим центрифугированием.

Результаты. Полученный ^1H ЯМР спектр исследуемого водного образца продемонстрировал два дублетных протонных сигнала при 7,62 ppm и 7,74 ppm ($J = 8,5$ Гц) и синглетный сигнал при 7,48 ppm, соответствующие БАВ со спазмолитической активностью: руберитриновой кислоте и люцидин-3-примеверозиду (рис.1).

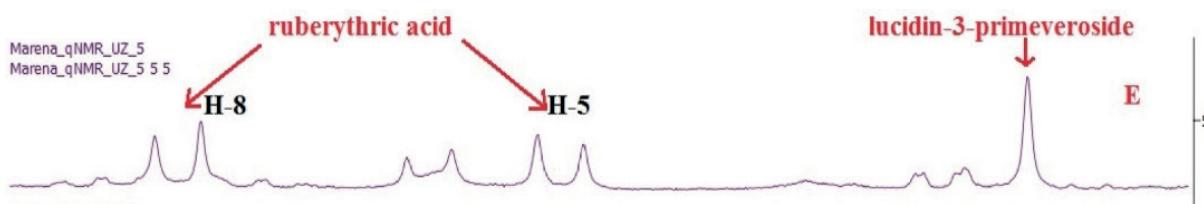


Рисунок 1. Спектр ^1H ЯМР экстракта из корней и корневищ *Rubia tinctorum L.* в DMSO-d_6 .

Результаты жидкостной спектроскопии ЯМР позволили разработать подход к определению содержания БАВ в исследуемом образце на основании сравнения интегрального сигнала целевых веществ с остаточным протонным сигналом DMSO-d_6 (уравнение 1) [3]:

$$P_x = \frac{I_x}{I_{\text{std}}} \cdot \frac{N_{\text{std}}}{N_x} \cdot \frac{M_x}{M_{\text{std}}} \cdot \frac{W_{\text{std}}}{W} \cdot P_{\text{std}} \quad (1)$$

Где, где I , N , M , W и P - интегральная площадь, количество ядер, молярная масса, масса и содержание вещества для образцов анализа ($_x$) и стандарта ($_{\text{STD}}$), соответственно.

Заключение: предложен новый подход, основанный на применении метода жидкостной спектроскопии ЯМР в исследовании свойств водных растворов биологически активных веществ растительного происхождения, имеющий перспективное применение в фармации для идентификации и количественном определении.

[1] Васильев В.Г.; Прокопьев А.С.; Калабин Г.А. Идентификация терпеновых лактонов и флавонолгликозидов в препаратах на основе экстракта гинкго билоба и новый способ полукачественного определения флавонолгликозидов методом спектроскопии ЯМР ^1H . Журнал биоорганической химии. 2017, 43, 776–782.

[2] Houari, FZ; Erenler, R.; Bakir, S.; Capanoglu, E.; Hariri, A. Анализ LC-ESI-MS/MS, токсичность и противоанемическая активность водного экстракта *Rubia tinctorum* L.. Nova Biotechnol. Chim. 2022, 21, e978.

[3] Santosh, K.B.; Raja, R. Quantitative ^1H NMR spectroscopy. TrAC 2012, 35, 5–26

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ РАЗНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА В L-ЯЧЕЙКЕ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

Галль И.Р.¹, Крашенюк А.И.², Крашенюк Е.И.², Галль Н.Р.³

1 - Институт аналитического приборостроения РАН *vanyagall@gmail.com*

2 - Академия грудотерапии, *krasheniyuk2013@yandex.ru*

3 - Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе РАН *gall@ms.ioffe.ru*

e-mail: *vanyagall@gmail.com*

Спектральная диэлькометрия высокого разрешения, реализуемая в L-ячейке (L-диэлькометрия) – это метод изучения растворов биологически активных веществ, биологических жидкостей и живых систем, базирующийся на измерении частотной зависимости диэлектрического отклика при взаимодействии с электромагнитным полем в катушке индуктивности, при помещении в нее пробирки с пробой и расчете тангенса диэлектрических потерь методом Киселева [1].

Ранее было показано что для многих простых катионов и анионов частотные зависимости являются квазиспектрами с выраженным пиками, положение которых на шкале частот специфично по отношению к сольвенту. Однако, не было данных о формах таких зависимостей для растворов многовалентных переходных металлов.

Из всех из них, железо имеет наибольшее значение для медико-биологических применений. Целью настоящего исследования было установить возможность метода для определения, диэлектрического отклика сернокислого железа, используемого как эталон и цитрата железа, являющегося перспективным фармакологическим препаратом.

Для проведения эксперимента было использован слабо разведенный раствор железа концентрации 10^{-5} и 10^{-6} . Железо разбавляли водой обратного осмоса. В эксперименте участвовала пробирка 70 мл. Частотный диапазон, в котором проводили эксперимент, составлял 50-240 кГц, с частным интервалом 5 кГц. При измерении каждой концентрации, было проведено по два цикла измерений.

Во всех случаях частотная зависимость представлена квазиспектрами с выраженным пиками. Формы кривых от цикла к циклу в целом воспроизводятся, однако положения и интенсивности некоторых пиков могут меняться в узком интервале частот.

Для сернокислого железа наблюдали пики при частотах 70, 80, 100, 210, 230 кГц при концентрации раствора 10^{-5} М. Пики на частотах 70, 80, 90, 100, 205 кГц, наблюдаемые при концентрации 10^{-5} М, исчезли при разбавлении раствора до 10^{-6} М, кроме пика на частоте 90 кГц, который по форме отличался, он был более «растянут» по шкале частот.

Скорее всего, наблюдаемые пики связаны с резонансными колебаниями сольватных оболочек, как катионов, так и анионов. Наиболее вероятным является предположение, что трансформация спектральной зависимости при переходе от неорганической соли –сульфата железа к его цитрату, связана как с изменением природы аниона, так и меньшей степенью диссоциации молекулы в растворе.

1 В. Ф. Киселев, А. М. Салецкий, Л. П. Семихина, Структурные изменения в воде после воздействия слабых переменных магнитных полей. (Вестник московского университета, Серия 3, Физика и астрономия, Москва, 1990), том 31, №2, сс. 53–58.

РОЛЬ ВОДЫ В РАЗРАБОТКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ - ИНГИБИТОРОВ СОВРЕМЕННЫХ ШТАММОВ ВИРУСА ГРИППА А

Гараев Т.М., Гребенникова Т.В.

ФГБУ «НИЦ эпидемиологии и микробиологии имени Н.Ф. Гамалеи»,
ул. Гамалеи, 18, Москва, РФ

e-mail: tmgaraev@gmail.com

Роль воды критически важна на начальных стадиях отбора перспективных лекарственных веществ, поскольку способность к образованию водородных связей с растворителем и ионизируемыми аминокислотными остатками обеспечивает селективную проводимость протонов внутрь канала M2 вируса гриппа. Для преодоления барьера растворимости лекарственных веществ-кандидатов могут быть применены различные подходы, заключающиеся, как в использовании композиций эвтектических смесей, так и модификации молекулы путем введения заряженных групп. При этом увеличивается гидрофильность и способность к образованию связей с молекулами воды [1]. Цель исследования заключается в разработке низкомолекулярных ингибиторов виропоринов вируса гриппа А, растворимых в воде, путем замены гидрофобной адамантановой структуры на клозо-декаборатный анион.

Объектом исследования выступила субстанция гистидил-римантадина (*N*-ацетилированного аминодаманта-на с *L*-Гистидином в виде дихлоргидрата моногидрата). Модификацию структуры молекулы-кандидата выполнили путем замены гидрофобного адамантана на клозо-декаборатный анион $[B10H10]^{2-}$. Молекулярный докинг проводился с использованием сервиса PatchDock, работа которого основана на принципах комплементарности форм. В качестве мишени для докинга была взята структура трансмембранных домена M2 S31N из RCSB Protein Data Bank. Сравнение противовирусных свойств производных гидрофобного адамантанового и гидрофильного аниона $[B10H10]^{2-}$ в отношении вируса гриппа А проводилось на клеточной линии MDCK (Madin-Darby Canine Kidney) — модель эпителиальных клеток почек собаки.

Результаты. Было показано, что в молекуле потенциального кандидата на роль ингибитора виропорина M2 вируса гриппа А анионная структура $[B10H10]^{2-}$ выполняет роль мембранотропного носителя для доставки функциональной группы аминокислоты в пору канала белка M2. При функционировании канала M2, вода действует как переносчик ионов водорода (H_3O^+), к «шлюзу» насоса M2 «His37-Trp41». Стабильный комплекс ингибитора с белком за счет сетки водородных связей и гидрофобных взаимодействий, ингибирует функцию канала, блокируя протонный поток, необходимый для репликации вируса (рисунок).

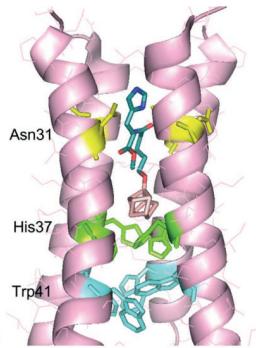


Рисунок. Квантово-механическая модель комплекса белка M2 с анионным производным $[B10H10]^{2-}$, образованного водородными связями и липофильным взаимодействием с внутренней порой канала.

Заключение. Таким образом конденсация аниона $[B10H10]^{2-}$ через углеводородный спейсер с эфирами аминокислот привела к получению водорастворимого вещества-ингибитора вируса гриппа А. Роль молекул воды в процессе ингибирования вирусной репликации заключается в создании структурно-динамических условий для проводимости протонов через M2 канал, проникновения и стабилизации аминокислот и контроля конформационных изменений канала.

[1] Derivatives of the closo-Decaborate Anion with Pendant Functional Groups as Inhibitors of Viral Replication Grebennikova T.V., Avdeeva V.V., Malinina E.A., Zhizhin K.Yu, Kuznetsov N.T., Matveev E.Yu, Garaev T.M., Novikov S.S., Nichugovskii A.I., Sokolov I.E., Larichev V.F., Lebedeva V.V. в журнале Журнал неорганической химии, издательство ФГБУ «Издательство «Наука» (Москва), том 68, № 6, с. 752-760

О РОЛИ ВОДЫ С НАРУШЕННЫМ РАВНОВЕСИЕМ ПО ДЕЙТЕРИЮ В МЕХАНИЗМЕ БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, В ТОМ ЧИСЛЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ЛЕКАРСТВЕННЫМИ МОЛЕКУЛАМИ

Зубарев Р.А.

Каролинский Институт, Стокгольм, Швеция

e-mail: rzubarev1963@gmail.com

Актуальность. Физико-химические и биологические свойства водных растворов с вариациями по содержанию тяжелого стабильного изотопа водорода в воде известны по результатам многочисленных исследований. Вариации содержания дейтерия в воде могут существенно влиять на структурную динамику белков и ферментов, взаимодействующих с лекарственными молекулами [1]. Несмотря на то, что природная распространенность тяжелых изотопов, таких как ^2H (дейтерий), ^{13}C , ^{15}N и ^{18}O , крайне низкая (от 0.015% для дейтерия до 1.1% для ^{13}C), их удаление или обогащение в составе воды приводят к значительным биохимическим эффектам, которые выходят за пределы простого изменения массы молекул. Именно вода с нарушенным равновесием по дейтерию – «сверхлегкая вода» играет критическую роль в регуляции механизмов биохимических процессов, что было подтверждено нами в ряде экспериментов с применением методов масс-спектрометрии высокой точности, включая Fourier Transform Isotopic Ratio Mass Spectrometry (FT IsoR MS) [2].

Цель настоящей работы заключается в изучении влияния воды с дефицитом по дейтерию на изотопный состав биомолекул и механизм протекания биохимических процессов на примере модельных биологических организмов.

Материалы и методы. Исследование основано на применении передового метода FT IsoR MS для анализа изотопных соотношений с детальным разделением биологических молекул, выделенных из среды на основе «сверхлегкой» воды ($\text{D}/\text{H} < 80 \text{ ppm}$). В качестве модельных организмов использовались бактерии *E. Coli* и нематоды *C. Elegans*, где последние питались сверхлегкими бактериями. Методика исследования включала изучение динамики изотопного состава белков и аминокислот при переходе с сверхлегкой изотопной диеты на воду с естественным содержанием дейтерия ($\text{D}/\text{H} \sim 150 \text{ ppm}$).

Результаты. Данные, полученные методом FT IsoR MS, выявили значительное истощение модельных биологических организмов по изотопам ^{13}C и ^{15}N , а также умеренное, но критически важное снижение содержания тяжелого стабильного изотопа водорода, приводящее к повышению их активности на 150–300%. Биологический эффект данного обеднения дейтерия проявился в ускорении всех этапов жизненного цикла нематод, включая рост, зрелость, старение и наступление смерти. По мере замещения сверхлегкой воды на изотопно нормальную медленнее или вовсе исчезал эффект ускоренного жизненного цикла, что подтверждало ключевую роль воды в этих процессах.

Заключение. Проведенные исследования подчеркивают фундаментальную роль воды с нарушенным изотопным (D/H) равновесием в регуляции биологических функций. Это открывает перспективы для применения подобного подхода в медицинской и фармацевтической практике, улучшая качество жизни и эффективность лекарственной терапии. Роль воды здесь не ограничивается медикаментозной функцией, а выступает как ключевой регулятор структурных и динамических параметров биомолекул, что тесно связывает физику водных растворов с биохимией живых систем.

[1]. Zhang; X.; Meng; Z.; Beusch, C.; Gharibi, H.; Cheng, Q.; Lyu, H.; Di Stefano, L.; Wang, J.; Saei, A. A.; Végvári, A.; Gaetani, M.; Zubarev, R. A. Ultralight Ultrafast Enzymes, *Angew Chem Int Ed* **2023**, *66*, e202316488.

[2]. Gharibi H, Chernobrovkin AL, Saei AA, Zhang X, Gaetani M, Makarov AA, Zubarev RA. Proteomics-Compatible Fourier Transform Isotopic Ratio Mass Spectrometry of Polypeptides. *Anal Chem.* 2022;1:94(43):15048-15056. doi: 10.1021/acs.analchem.2c03119

«ЧИСТЫЕ» ЭМУЛЬСИИ СКВАЛЕНА В ВОДЕ

Калистратова А.¹, Томилина А.¹, Кубасов А.², Офицеров Е.¹

1- РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва, Миусская пл., д.9, Россия, 125047

2- ИОНХ имени Н. С. Курнакова РАН, Москва, Ленинский пр., д.31, Россия, 119071

e-mail: a.kalistratova@inbox.ru

Термин “*pristine*” *emulsions* в дословном переводе - «чистые» эмульсии был введен в 2004 году при описании эмульсий, состоящих только из воды и масла без поверхностно-активного вещества (ПАВ) [1]. За прошедшие годы показано, что многие углеводороды, растительные масла и гидрофобные вещества могут образовывать «чистые» эмульсии типа «масло в воде» или эмульсии без поверхностно-активных веществ, стабилизированные гидроксид-ионами и ионами тетрабутиламмония, однако, не описано случаев, когда низкомолекулярные соединения способствовали бы растворению в воде сквалена.

Сквален – это природный тритерпен, который благодаря своей биологической активности и физическим свойствам представляет значительный интерес для фармацевтических разработок [2]. Он демонстрирует уникальные возможности в стабилизации эмульсий, получении мицеллярных систем и формировании наночастиц в сочетании с терапевтическими агентами в присутствии и без дополнительных амфи菲尔ных стабилизаторов. Это указывает на потенциал сквалена в получении и изучении его «чистых» эмульсий. В свою очередь такие системы могут стать новой основой для разработки систем доставки лекарственных веществ и адьювантов вакцин.

Нами были получены и охарактеризованы методами динамического светорассеяния и электронной микроскопии «чистые» нестабилизированные ПАВ наноэмulsion сквалена в воде Milli-Q в диапазоне концентраций 0,02–1 мг/мл. Размер частиц наноэмulsion составил от 85 нм для эмульсии с минимальной концентрацией сквалена и до 250 нм для наноэмulsion с концентрацией сквалена 0,5 мг/мл. В данном диапазоне системы сохраняли стабильность в течение не менее одной недели при температуре хранения 4–15 °C. Повышение концентрации сквалена до 0,8–1 мг/мл приводило к формированию эмульсий со средним размером частиц 500 нм, которые демонстрировали расслаивание при хранении в течение суток. Значение индекса полидисперсности свежеприготовленных эмульсий во всем диапазоне было менее 0,2.

При попытке нагрузки полученной наноэмulsion липофильным красителем DiI в отсутствие стабилизатора система быстро дестабилизировалась с осаждением красителя на стенках сосуда.

Таким образом, сквален образует умеренно стабильные «чистые» эмульсии по типу «масло в воде» в отсутствие ПАВ и других стабилизаторов в диапазоне концентраций 0,1–0,5 мг/мл. Стабильность снижается с ростом концентрации сквалена. Включение некоторых полярных липофильных соединений (например, флуоресцентного красителя DiI) дополнительно дестабилизирует эти эмульсии. Вероятно стабильность эмульсии может быть повышена при изменении pH или ионной силы воды, а также в присутствии низкомолекулярных агентов, описанных для некоторых «чистых» эмульсий.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 23-73-0082

[1] J. K. Beattie , A. M. Djerdjev, The Pristine Oil/Water Interface: Surfactant-Free Hydroxide-Charged Emulsions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 3568 – 3571, (2004)

[2] Е.Н. Офицеров, А.В. Калистратова, О.В., Павлова, Ю.В. Щепоткина, Л.А. Мирошниченко, Особенности гидролитического экстрагирования сквалена из масла амаранта, *Бутлеровские сообщения*, 65, 1, 120–128, (2021)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАГРУЖЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Кузьмина Е., Успенская Е.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов имени Патриса Лумумбы»;
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8

e-mail: kkuz11@inbox.ru

В работе рассматриваются явления, развивающиеся во времени в водных растворах фармацевтической субстанции, претерпевшей высоконицентивное механическое нагружение (ВМН). В основе исследования лежит кинетическая концепция прочности (долговечности) твердых тел (ТТ) академика Журкова С. Н., рассматривающая разрушение, как кинетический процесс в результате постепенного накопления дефектов в материале [1].

Цель работы – исследование прочности от времени нагруженной фармацевтической субстанции на основании результатов по рассеянию лазерного света водными дисперсиями.

Материалы и методы. Нагружение порошка фармацевтической субстанции противоэпилептического действия лакосамида осуществлялось в ножевой роторной мельнице Stegler LM-250 (28 000 об/мин, мощность 13 кВт) в течение 90 минут. Контроль за состоянием ТТ и областями деформации осуществлялся на основании построения диаграммы «температура (T) – время(t)», аналогичной кривой «напряжение (δ) – деформация (ε)». Зависимость прочность нагруженных образцов лакосамида оценивали во времени на протяжении 20 месяцев по изменению дисперсных свойств их водных растворов методами статического (SLS) и динамического (DLS) рассеяния лазерного света.

Результаты. Кинетические исследования показали, что водные растворы нагруженного материала лакосамида характеризуются снижением дисперсности и величиной индекса полидисперсности, сопровождаемые увеличением размера гетерогенных структур и доли динамически и статически рассеянного лазера (Рисунок).

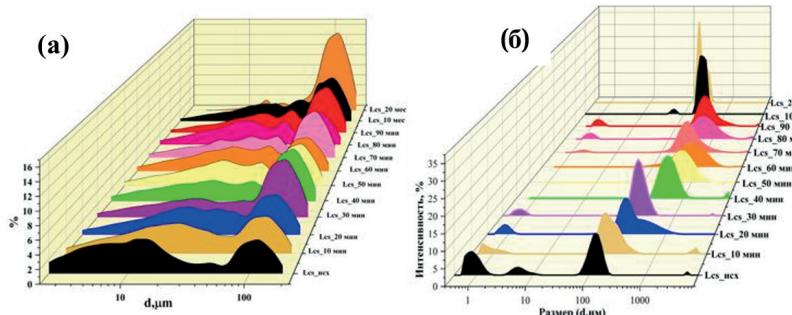


Рисунок. Эволюция дисперсных свойств водных растворов нагруженного лакосамида во времени по данным методов SLS (а) и DLS (б).

Нагруженное твердое тело находится в состоянии многоуровневой, самоорганизующейся, неравновесной системы. Отсутствие тенденции к возвращению в исходное состояние лакосамида указывает на необратимые изменения функциональных состояний подсистем – электронной, дефектной и др. (см. Рисунок (а)). Похожий эффект демонстрируют и дисперсные свойства коллоидных растворов: распределение частиц ($I, \%$) спустя 10 и 20 месяцев наблюдения (см. Рисунок (б)). Полученные результаты согласуются с теорией кинетической прочности Журкова, согласно которой долговечность твёрдых тел определяется взаимодействием внешнего напряжения и времени релаксации, а накопленные дефекты инициируют пространственно-временные процессы стабилизации вещества в метастабильных состояниях.

Вывод. Свойства водных растворов нагруженного метастабильного твердого тела демонстрируют кинетические изменения, выражающиеся в виде изменения дисперсных характеристик во времени в результате постепенного (не мгновенного) накопления дефектов и деформаций. Результаты исследования представляют важность в вопросах активации свойств фармацевтических субстанций при расчете нагрузки, меньшей предела прочности ТТ, в рамках концепции постепенного накопления дефектов.

Публикация выполнена в рамках проекта №033322–2-000 Системы грантовой поддержки научных проектов РУДН.

[1] Журков С. Н. К вопросу о прочности твердых тел // Журнал технической физики. 1953. Т. 23, № 1. С. 30–40.

DOI: 10.24412/CL-35040-2025-37-37

РОЛЬ ВОДНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В СОВРЕМЕННЫХ АТОМИСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ АЦЕТИЛХОЛИНЭСТЕРАЗЫ В НАПРАВЛЕННОМ ПОИСКЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Матерова Т.А.¹, Сулимов А.В.², Ильин И.С.², Варфоломеев С.Д.^{3,4,5}, Сулимов В.Б.²

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Физический факультет

² Научно-исследовательский вычислительный центр, МГУ имени М.В. Ломоносова

³ Институт физико-химических основ функционирования нейронных сетей и искусственного интеллекта, МГУ имени М.В. Ломоносова

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет

⁵ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук

Учет сольватационных эффектов критически важен для точного предсказания аффинности лиганд-белковых комплексов. Применение квантово-химического метода PM7 с континуальной моделью растворителя COSMO демонстрирует высокую корреляцию ($r = 0.79$) между расчетными и экспериментальными значениями энталпии связывания. Ацетилхолинэстераза (AChE) - ключевая терапевтическая мишень для лечения болезни Альцгеймера, где понимание роли водного окружения активного сайта определяет успех разработки эффективных ингибиторов.

Целью данной работы является разработка метода поиска новых ингибиторов AChE среди клинически одобренных препаратов с использованием молекулярного докинга и квантово-химической постобработки с учетом роли воды в процессе связывания белок-лиганд через применение континуальной модели растворителя COSMO для точного предсказания энталпии связывания.

Высокоточная атомистическая модель человеческой AChE была построена на основе структуры PDB 6O4W, добавлены атомы водорода для pH 7.4, корректность подтверждена докингом с исходным лигандом (RMSD = 1.05 Å). На этой валидированной модели произведён виртуальный скрининг 2909 клинически одобренных препаратов из базы ZINC, затем высокоточные квантово-химические расчёты PM7 для топ-211 кандидатов в программе MOPAC.

Разработанный метод с учетом роли молекул воды позволил успешно идентифицировать 16 потенциальных ингибиторов AChE среди клинически одобренных препаратов. Применение континуальной модели растворителя COSMO обеспечило точное предсказание энталпии связывания с учетом гидратационных эффектов. Пиксанtron продемонстрировал максимальную аффинность (энталпия связывания -85.1 ккал/моль), что в 2.3 раза превышает показатели донепезила (однобренный ингибитор). Гидроксистилбамидин образует четыре водородные связи суммарной энергией -12.54 ккал/моль, а амоксапин занимает второе место по SOL-оценке (-9.42 ккал/моль). Эти 16 соединений охватывают нейротропные препараты, сердечно-сосудистые препараты, а также противомикробные лекарства. Все 16 соединений ранее не рассматривались как ингибиторы AChE, открывая принципиально новые терапевтические возможности.

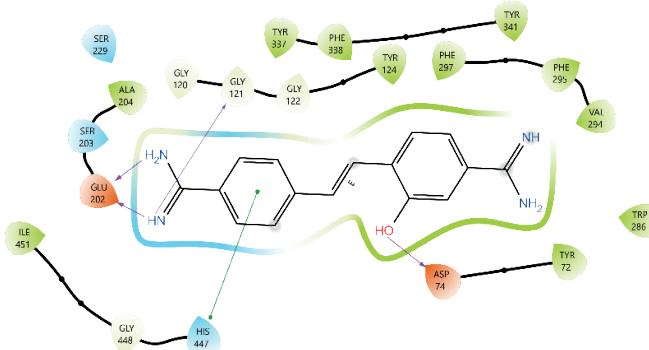


Рисунок 1 Диаграмма взаимодействия белка и гидроксистилбамидина

Исследование выполнено в рамках государственного задания МГУ имени М.В.Ломоносова.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПЕПТИДНОГО ГОРМОНА, ОСНОВАННЫЙ НА СОБСТВЕННОМ РАДИОТЕПЛОВОМ ИЗЛУЧЕНИИ

Петров Г.В., Назаров А.А.

РУДН им. Патриса Лумумбы, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

e-mail: petrov_gv@pfur.ru

Актуальность. Собственное радиотепловое излучение (СРИ) водных растворов активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), описанное ранее на примере антител, интерферонов (ИФН), вирусоподобных частиц (VLP), основано на активации наночастиц, преимущественно сложной, неправильной формы, с переходом в поляризованное состояние [1-3]. Градиент электрического потенциала со сверхвысокой напряженностью электрического поля (более 10^5 В/см), формируемый на поверхности наночастиц, способствует образованию «квазиплазменных» участков, излучающих в диапазоне от 75 ГГц (КВЧ диапазон) [4]. Было показано, что увеличению плотности эмиссионного потока способствует воздействие (активация) на наночастицы электромагнитного излучения ($\lambda \sim 400$ нм). В представленной работе описано применение данного подхода к изучению свойств растворов АФИ на примере полипептида инсулина.

Целью работы стала оптимизация ранее предложенного метода на основе СРИ, заключающая в подборе параметров температурного воздействия на водные растворы содержащие полипептидные наночастицы неправильной формы. Результатом может служить увеличение плотности потока радиотеплового излучения, значительно превышающего фоновые значения, для обнаружения наночастиц сложной белковой природы.

Материалы и методы. Определение плотности потока радиотеплового излучения в миллиметровом диапазоне длин волн проводили с помощью аппарата TES-92 (TES Electrical Electronic Corp., Taipei, Taiwan) с настройкой прибора на анизотропное измерение по оси Z и регистрацией плотности потока с шаговым усреднением каждые 300 мс. Температурное воздействие на растворы полипептида осуществлялся при помощи твердотельного термостата на элементах Пельтье (Termo 24–15, Россия) с контролем дистанционным контролем с помощью лазерного инфракрасного термометра. Пространственно-временное распределение микроволнового фонового излучения контролировалось перед каждым измерением с шагом высоты, ширины и длины 50 см. Фоновое излучение не превышало $1 \text{ мкВт}/\text{м}^2$. Водные растворы наносили каплями по 100 мкл на центр стерильных 10-сантиметровых чашек Петри. Капли наносились в осевом направлении вдоль оси Z на расстоянии 10 мм от измерительного датчика прибора.

Результаты. Активация полипептидных наночастиц при температурном воздействии ($T \sim 37^\circ\text{C}$) на водные растворы инсулина привело к значительному увеличению радиотепловой эмиссии и составило $F = 9,4 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{W}/\text{m}^2$ (измеренное фоновое значение составляло $F = 1,0 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{W}/\text{m}^2$). Кроме того, воздействие на водные растворы полипептида стресс-факторами, а именно, критически высокими и низкими температурами показало снижение значений плотности эмиссионного потока до исходных, фоновых: $F = 1,2 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{W}/\text{m}^2$ при $T = 100^\circ\text{C}$: $F = 1,7 \pm 0,2 \text{ } \mu\text{W}/\text{m}^2$ при $T = -18^\circ\text{C}$, что указывает на инактивацию белковых наночастиц при воздействии критических температур и прекращению эмиссии их СРИ.

Заключение. Оптимизация методики на основе регистрации СРИ в водных растворах от полипептидных наночастиц сложной, неправильной формы, заключающаяся в подборе и воздействии температур на объект исследования, дает возможность изучать свойства частиц с $d < 100$ нм. Методика позволяет проводить контроль качественных характеристик водных растворов препаратов белковой природы, содержащих инсулин, на всех этапах их производственного цикла.

1. Petrov, G. V.; Koldina, A.M.; Ledenev, O. V.; et al. Nanoparticles and Nanomaterials: A Review from the Standpoint of Pharmacy and Medicine. *Pharmaceutics* **2025**, *17*, 655, doi:10.3390/pharmaceutics17050655.
2. Petrov, G. V.; Galkina, D.A.; Koldina, A.M.; et al. V. Controlling the Quality of Nanodrugs According to Their New Property—Radiothermal Emission. *Pharmaceutics* **2024**, *16*, 180, doi:10.3390/pharmaceutics16020180.
3. Ledenev, O. V.; Levitskaya, O. V.; Syroeshkin, A. V. Drugs Based on Bioactive Oligopeptides. *Journal of Drug Delivery and Therapeutics* **2025**, *15*, 244–252, doi:10.22270/jddt. v15i6.7194.
4. Syroeshkin, A. V.; Petrov, G. V.; Taranov, V. V. et al. Radiothermal Emission of Nanoparticles with a Complex Shape as a Tool for the Quality Control of Pharmaceuticals Containing Biologically Active Nanoparticles. *Pharmaceutics* **2023**, *15*, 966, doi:10.3390/pharmaceutics15030966

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ЛЕЧЕНИИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ НОВООБРАЗОВАНИЙ И ПРОБЛЕМЫ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ МАЛОРАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ

Покровский В.С.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»;
 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8

ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» Минздрава России,
 115478, г. Москва, Каширское ш., 24 с. 2

e-mail: vadimpokrovsky@yandex.ru

В лаборатории биохимических основ фармакологии и опухолевых моделей НИИ ЭДиТО ФГБУ «НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина» МЗ РФ и на кафедре биохимии им. Т.Т. Берёзова РУДН проводятся работы по получению и описанию новых моделей опухолевого роста, которые используются для изучения механизмов действия и подтверждения антиплиферативной активности (non-clinical proof-of-concept) агентов различной природы. За последние 10 лет в скрининговых или углубленных исследованиях было изучено более 150 агентов различной природы, в том числе 2 экспериментальных препарата, получивших к настоящему времени регистрационное удостоверение в России.

В последние годы фокус исследований включает изучение новых компонентов фермент-пролекарственной терапии [1], CAR-T [2], а также ферментных препаратов с противоопухолевой активностью [3]. В числе соединений, полученных путём химического синтеза, исследованы аналоги и производные комбretастатинов [4], спироимидазолидинионов [5], стероидов [6], олеаноновой кислоты [7] и многие другие. Для значительной части соединений-кандидатов с потенциальным противоопухолевым действием характерна низкая растворимость в воде, что требует использования специальных растворителей (DMSO, кремофор и др.), создания более сложных лекарственных форм, и в ряде случаев приводит к необходимости разработки сложных многокомпонентных средств доставки или невозможности парентерального введения. Поиск новых нетоксичных растворителей, а также включение действующих веществ в наночастицы различного происхождения позволяет отчасти решить эту проблему.

- [1] Abo Qoura L, Morozova E, Ramaa CS, Pokrovsky VS. Smart nanocarriers for enzyme-activated prodrug therapy. *J Drug Target*. 2024;32(9):1029-1051.
- [2] Chikileva IO, Bruter AV, Persiyantseva NA, Zamkova MA, Vlasenko RY, Dolzhikova YI, Shubina IZ, Donenko FV, Lebedinskaya OV, Sokolova DV, Pokrovsky VS, Fedorova PO, Ustyuzhanina NE, Anisimova NY, Nifantiev NE, Kiselevskiy MV. Anti-Cancer Potential of Transiently Transfected HER2-Specific Human Mixed CAR-T and NK Cell Populations in Experimental Models: Initial Studies on Fucosylated Chondroitin Sulfate Usage for Safer Treatment. *Biomedicines*. 2023;11(9):2563.
- [3] Lukasheva EV, Babayeva G, Karshieva SS, Zhdanov DD, Pokrovsky VS. L-Lysine α -Oxidase: Enzyme with Anticancer Properties. *Pharmaceuticals (Basel)*. 2021;14(11):1070.
- [4] Karetnikov GL, Vasilyeva LA, Babayeva G, Pokrovsky VS, Skvortsov DA, Bondarenko OB. 3,4-Diarylisoxazoles-Analogues of Combretastatin A-4: Design, Synthesis, and Biological Evaluation In Vitro and In Vivo. *ACS Pharmacol Transl Sci*. 2024;7(2):384-394.
- [5] Kuznetsova JV, Tkachenko VT, Petrovskaya LM, Filkina ME, Shybanov DE, Grishin YK, Roznyatovsky VA, Tafeenko VA, Pestretsova AS, Yakovleva VA, Pokrovsky VS, Kukushkin ME, Beloglazkina EK. [3+2]-Cycloaddition of Nitrile Imines to Parabanic Acid Derivatives-An Approach to Novel Spiroimidazolidinediones. *Int J Mol Sci*. 2023;25(1):18.
- [6] Latysheva AS, Zolotsev VA, Pokrovsky VS, Khan II, Misharin AY. Novel Nitrogen Containing Steroid Derivatives for Prostate Cancer Treatment. *Curr Med Chem*. 2021;28(40):8416-8432.
- [7] Петрова АВ, Покровский ВС, Хуснутдинова ЭФ, Бабаева Г, Кондуракий АА, Чернышева АА, Бармашов АЕ, Казакова ОБ. Синтез и цитотоксическая активность новых производных олеаноновой кислоты с пиридиновым заместителем в положениях C(2) и C(28). Известия Академии наук. Серия химическая. 2024. Т. 73. № 8. С. 2400-2407.

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНОГО РАСТВОРА ЛАКТОЗЫ МОНОГИДРАТ ОТ СПОСОБА ЕЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

**Родионова Н.Н.¹, Борискин В.С.¹, Слатинская О.В.¹, Борисоглебская П.Н.¹,
Горовой Ю.М.², Пеньков Н.В.³**

1 - ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг», г. Москва, ул. Трифоновская, д. 47, с. 1

2 - ФБГОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»,
г. Ярославль, Московский проспект, д. 88

3 - ФИЦ Пущинский научный центр биологических исследований РАН,
г. Пущино, ул. Институтская, д. 3

e-mail: rodionovann@materiamedica.ru

Известно, что механическое воздействие на порошок лактозы моногидрат приводит к изменениям его технических свойств, а также физико-химических свойств его растворов [1,2]. В настоящей работе изучали физико-химические свойства растворов лактозы моногидрата, подвергнутого механическому воздействию различного типа и с различными характеристиками. В качестве активирующего воздействия использовано вибрационное воздействие, воздействие стоячими ударными волнами, насыщение в псевдоожженном слое.

Вибрационная обработка с использованием Vortex приводит к измельчению порошка, повышению скорости растворения. Кроме того, по данным КР-спектроскопии наблюдается изменение микроокружения молекулы лактозы моногидрат.

С использованием воздействий на лактозу моногидрат стоячими ударными волнами с различными характеристиками, показано, что как молекулярная структура порошка (КР-спектроскопия), так и особенности растворов лактозы моногидрат, а именно размер и вклад в распределение молекулярной фракции (по результатам динамического рассеяния света [3]), дзета-потенциал - зависят от параметров оказываемого воздействия.

Насыщение лактозы моногидрат в камере псевдоожженного слоя приводит к изменениям спектральных свойств (спектрофотометрия, радиометрия), структурированности (динамическое рассеяние света) раствора без изменения его вязкости.

Таким образом, физико-химические свойства водных растворов лактозы моногидрат в значительной мере зависят от вида и параметров оказываемого воздействия на исходное вещество. Данный факт свидетельствует о том, что механоактивация сухого вещества играет важную роль в формировании конечных свойств его водного раствора. Кроме того, задавая параметры воздействия, оказываемого на порошок, можно регулировать свойства получаемого раствора лактозы. Такое явление аналогично реакции водных растворов высокомолекулярных соединений на историю пробоподготовки [4].

- [1] Kulkarni, S. S., Janssen, P. H., & Dickhoff, B. H. (2023). The impact of material chemistry and morphology on attrition behavior of excipients during high shear blending. *Powder Technology*, 427, 118694. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118694>
- [2] Syroeshkin, A. V., Uspenskaya, E. V., Pleteneva, T. V., Morozova, M. A., Zlatskiy, I. A., Koldina, A. M., & Nikiforova, M. V. (2018). Mechanical transformation of compounds leading to physical, chemical, and biological changes in pharmaceutical substances. *The Scientific World Journal*, 2018(1), 8905471. <https://doi.org/10.1155/2018/8905471>
- [3] Penkov, N. V., Zhmurin, V., Kobelev, A., & Penkova, N. (2025). Submicron Heterogeneities in Aqueous Sugars Solutions as an Overlooked Factor of Cryopreservation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 137629. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137629>
- [4] Neet, K. E., Ainslie Jr, G. R. (1980). [8] Hysteretic enzymes. In *Methods in enzymology* (Vol. 64, pp. 192-226). Academic Press. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(80\)64010-5](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(80)64010-5)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЛОНГИРОВАННОГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА И КВАРЦА НА ПРИМЕРЕ *Bacillus subtilis*

Степанова А.В.^{1,2}, **Шарпарь Н.Д.**^{1,2}, **Екимова Т.Е.**², **Рожкова Н.Н.**¹, **Образцова А.М.**²

1- Карельский научный центр РАН, г. Петрозаводск

2- Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

kondratyeva_st@bk.ru

Поиск новых эффективных и стабильных антибактериальных агентов, в том числе на основе природных веществ и минералов, остается важной задачей. Шунгитовые породы и их продукты переработки известны своими сорбционными и каталитическими свойствами [1], однако их антимикробная активность в водных средах, особенно в сочетании с активаторами, изучена недостаточно.

Целью работы является оценка антибактериальной активности водных дисперсий наночастиц шунгитового углерода (ШУ) и кварца в отношении *Bacillus subtilis* и изучить влияние на эту активность каталитической системы на основе сульфата железа (II) и аскорбиновой кислоты в различных концентрациях.

Водные дисперсии наночастиц ШУ и кварца были стерилизованы автоклавированием для обеспечения стерильности исходных образцов [2]. В качестве тест-культуры использовали спорообразующую бактерию *Bacillus subtilis*. Антибактериальную активность оценивали методом посева «газоном» на мясо-пептонный агар после различного времени экспозиции (1 час, 24 часа, 1 месяц) [2, 3]. Было подготовлено четыре группы образцов для каждой дисперсии наночастиц:

1. Контроль воздействия: МПБ + дисперсия наночастиц + *Bacillus subtilis*.
2. МПБ + дисперсия наночастиц + *Bacillus subtilis* + FeSO₄.
3. МПБ + дисперсия наночастиц + *Bacillus subtilis* + FeSO₄ + 0,05% аскорбиновой кислоты.
4. МПБ + дисперсия наночастиц + *Bacillus subtilis* + FeSO₄ + 0,1% аскорбиновой кислоты.

Введение в систему ионов железа и аскорбиновой кислоты было направлено на создание условий для протекания реакций Фентон-типа, где аскорбат выступает в роли хелатора и восстановителя, регенерирующего Fe²⁺ из Fe³⁺ для непрерывной генерации активных форм кислорода (АФК) [4, 5].

Исследования показали: Водные дисперсии наночастиц ШУ и кварца, а также их комбинация с солью железа (FeSO₄) не проявляют значимой антибактериальной активности против *Bacillus subtilis* даже при длительном контакте. Выраженный бактерицидный эффект проявляется исключительно при длительной экспозиции (30 суток) в присутствии системы, содержащей ионы железа и аскорбиновую кислоту в качестве ключевого компонента. Антибактериальное действие дисперсии наночастиц ШУ и кварца, по-видимому, носит опосредованный каталитический характер. Можно предположить, что дисперсии наночастицы ШУ и кварца выступают в качестве гетерогенного катализатора, усиливая генерацию АФК в присутствии ионов железа и аскорбата, которые оказывают повреждающее действие на клетки микроорганизмов [6].

Дальнейшие исследования необходимы для уточнения механизмов действия и возможного использования данных систем в медицинской и санитарной практике.

Работа выполнена в рамках Госзадания -FWME-0222-2019-0065.

[1] Шунгиты - новое углеродистое сырье / Соколов В.А, Калинин Ю.К., Дюккиев Е.Ф. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 182 с.

[2] Методы общей бактериологии: В 3-х томах. / Под ред. Ф. Герхардта и др. — М.: Мир, 1983. — Т.1. — 536 с.

[3] Manual of Clinical Microbiology / Editors in Chief: Karen C. Carroll, Michael A. Pfaller. — 12th ed. — ASM Press, 2019. — 788 p.

[4] Pignatello, J. J., Oliveros, E., & MacKay, A. Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry // Critical Reviews in Environmental Science and Technology. — 2006. — Vol. 36, № 1. — P. 1–84.

[5] De Laat, J., & Le, T. G. Effects of chloride ions on the iron(III)-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide and on the efficiency of the Fenton-like oxidation process // Applied Catalysis B: Environmental. — 2006. — Vol. 66, № 1-2. — P. 137–146.

[6] Kikuchi, Y., Sunada, K., Iyoda, T., Hashimoto, K., & Fujishima, A. Photocatalytic bactericidal effect of TiO₂ thin films: dynamic view of the active oxygen species responsible for the effect // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. — 1997. — Vol. 106, № 1-3. — P. 51–56.

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Успенская Е.В.¹, Плетенева Т.В.¹, Левицкая О.В.¹, Ульянцев А.С.²,
Николаева Ю.Г.¹, Сыроешкин А.В.¹

1- РУДН, Москва, ул. Миклухо-Маклая 6

2- ИОРАН, Москва, Нахимовский проспект, 36

e-mail: syroeshkin-av@rudn.ru

Высокоомные водные растворы демонстрируют коллоидные свойства (включая эффект Тиндаля) по причине формирования гигантских (по сравнению с молекулярными размерами) долгоживущих плотностных неоднородностей, называемых бабистонами, эмулонами, гигантскими гетерофазными кластерами [1-3]. Указанные плотностные неоднородности – хиральны, их концентрация немонотонно определяется содержанием дейтерия. Размеры и концентрация гигантских кластеров воды также зависят от pH, ионной силы, вида и концентрации растворенных веществ [4, 5]. Гетерогенность водных растворов по концентрации дейтерия и pH приводит к медленным (часовая и суточная кинетика) релаксационным процессам и, как следствие, к явлениям квазинеобратимости при нагревании/охлаждении растворов. Нами показаны своеобразные D/H-зависимые гистерезисные петли в кинетике изменения интенсивности тиндалевского светорассеяния при нагревании/охлаждении водных растворов, а также при фазовых переходах «жидкость-лёд» [6]. Кроме того, продемонстрировано, что время релаксации высокоомных водных растворов по показателям pH и T₂ (ЯМР – спиновое эхо) составляет 40±5 минут (n=9) после фильтрования через субмикронные фильтры (0,19 мкм). Кинетика релаксации после фильтрования критически зависит от концентрации дейтерия. Полученные данные используется в фармацевтической химии для контроля качества по показателю «подлинность» водных растворов лекарственных веществ (так называемая, простейшая лекарственная форма), а также для метрологического обеспечения измерения размеров биологически активных наночастиц в водных растворах [7-9].

[1] N.F. Bunkin, A.V. Lobeev, Bubbston-cluster structure under conditions of optical breakdown in a liquid, Quantum Electronics, T. 24. № 4, C. 297-301, (1994).

Автор и Б. Автор, название статьи, название журнала, том, стр. первая-последняя, (год).

[2] А.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин, Супранадмолекулярные комплексы воды Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева) Т. XLVIII. №2, С. 125-135, (2004).

[3] В.В. Гончарук, А.Н. Смирнов, В.Б. Лапшин, А.В. Балышев, И.М. Лебедев, А.В. Сыроешкин, Структура воды: гигантские гетерофазные кластеры воды, Химия и технология воды, №2, С. 11-37, (2005).

[4] V.V. Goncharuk, V.B. Lapshin, T.N. Burdeinaya, T.V. Pleteneva, A.S. Chernopyatko, I.D. Atamanenko, A.S. Ul'yansev, E.V. Uspenskaya, A.O. Samsoni-Todorov, V.V. Taranov, G.M. Nikolaev, A.A. Kavitskaya, I.Yu. Romanyukina, R.V. Prikhod'ko, E.A. Orekhova, V.A. Yaremenko, A.S. Kotel'chuk, A.V. Syroeshkin. Physicochemical Properties and Biological Activity of the Water Depleted of Heavy Isotopes, Journal of Water Chemistry and Technology, Vol. 33, No.1, P. 8-13, (2011)

[5] В.В. Гончарук, А.В. Сыроешкин, Т.В. Плетенева, Е.В. Успенская, О.В.Левицкая, В.А. Твердислов, О возможности существования в воде хиральных структурно-плотностных субмиллиметровых неоднородностей, Химия и технология воды, Т. 39. № 6, С. 573-584, (2017).

[6] V.V. Goncharuk, V.V. Taranov, A.Yu. Kurlyantseva, A.V. Syroeshkin, Phase transition in waters with different content of deuterium, Journal of Water Chemistry and Technology, V. 37, No 5, P 219–223, (2015).

[7] А.С. Ульянцев, Е.В. Успенская, Т.В. Плетенева, А.В. Сыроешкин, Экспресс-метод определения подлинности водных растворов лекарственных веществ, Химико-фармацевтический журнал, Том 43. № 11, С. 47-51, (2009).

[8] O. V. Levitskaya, T. V. Pleteneva, D.A. Galkina, N.A. Khodorovich, E.V. Uspenskaya, A.V. Syroeshkin, Chiral switching control of pharmaceutical substances, Int. J. Appl. Pharm, V. 16, P. 206-210, (2024).

[9] A.V. Syroeshkin, E.V. Uspenskaya, O.V. Levitskaya, E.S. Kuzmina, I.V. Kazimova, H.T.N. Quynh, T.V. Pleteneva, New Approaches to Determining the D/H Ratio in Aqueous Media Based on Diffuse Laser Light Scattering for Promising Application in Deuterium-Depleted Water Analysis in Antitumor Therapy, Sci. Pharm., V. 92, P.63, (2024).

ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Текущая Е.Е., Барышев М.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук» (ЮНЦ РАН),
г. Ростов-на-Дону, пр-т Чехова, д.41.*

e-mail: tekytska@mail.ru

Описана физико-химическая модель и обоснован механизм образования активных форм кислорода (АФК) в водно-солевых растворах активных фармацевтических ингредиентов (АФИ), которые учитывают изменение соотношения отдельных АФК в химическом осцилляторе и варьирование количества пероксида водорода в водной среде АФИ при воздействии электромагнитного поля (ЭМП) с величиной напряженности, на порядок превышающей напряженность геомагнитного поля, и частотой от 1 до 100 Гц. На примере растворов ДНК и человеческого сывороточного альбумина (ЧСА) показано, что действие низкочастотного (НЧ) ЭМП вызывает значительное увеличение ($p<0,05$) содержания перекисных соединений в водной среде по сравнению с контролем, которое немонотонно зависит от частоты поля. Продемонстрировано влияние НЧ ЭМП на изменение структуры и свойств водных растворов АФИ. Установлено, что НЧ ЭМП изменяет конформационную динамику находящегося в водном растворе ЧСА - лекарственного средства, входящего в перечень жизненно необходимых и важнейших лекарственных препаратов (ЖНВЛП). Электромагнитное воздействие влияет на перестройку водородных связей динамической гидратной оболочки, окружающей молекулу ЧСА, что приводит к обратимому разворачиванию домена II, в котором находится триптофан, затрагивает третичную структуру альбумина и сопровождается увеличением доступности его нуклеофильных центров в диапазоне pH от 3 до 7.

Показана возможность использования низкоинтенсивного (до 1 мТл) НЧ ЭМП в качестве адьюванта и иммуномодулятора. С помощью разработанной физико-химической модели образования АФК в водно-солевых растворах АФИ рассчитаны параметры ЭМП, действующего на иммунокомпетентные клетки, и установлено, что в зависимости от частоты ЭМП в выбранном диапазоне может происходить как достоверное увеличение ($p<0,05$) продукции сывороточных провоспалительных цитокинов, сравнимое с действием патологического процесса, так и уменьшение их выработки, и нивелирование гиперпродукции до нормального уровня [1 - 2].

Полученные результаты перспективны в области создания новых биоактивных материалов и разработки современных систем доставки лекарственных средств (Drug Delivery Systems), а также в магнитотерапии при оптимизации условий проведения физиотерапевтических процедур.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ЮНЦ РАН № 125011700394-5

- [1] Е. Текущая, Л. Гусарук, Г. Ильченко. Влияние переменного магнитного поля на хемилюминесценцию мононуклеарных клеток периферической крови человека и производство провоспалительных цитокинов. Биофизика, Т. 67, №1, С. 113 – 120 (2022) DOI: 10.31857/S0006302922010112
 [2] E. Tekutskaya, G. Il'chenko, A. Dorohova, V. Malyshko, M. Baryshev, S. Dzhimak. 8-Oxoguanine-DNA-Glycosylase Gene Polymorphism and the Effects of an Alternating Magnetic Field on the Sensitivity of Peripheral Blood. Frontiers in Bioscience (Landmark), V. 28, № 10, P. 252 (2023) doi.org/10.31083/j.fbl2810252

НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ СООТНОШЕНИЯ D/H В ВОДНЫХ СРЕДАХ НА ОСНОВЕ ДИФФУЗНОГО ЛАЗЕРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНОГО ПРИМЕНЕНИЯ В АНАЛИЗЕ ВОДЫ, ОБЕДНЕННОЙ ДЕЙТЕРИЕМ, В ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ ТЕРАПИИ

Успенская Е.В., Сыроешкин А.С., Левицкая О.В.

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»;
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8

e-mail: Uspenskaya75@mail.ru

Разработка доступных и надежных методов количественного определения стабильных изотопов в водных растворах и адьювантных средствах, используемых в химиотерапии опухолей, является важной задачей современной фармацевтической химии [1]. В данной работе проведена количественная оценка соотношения изотоповдейтерий/протий в водных растворах с помощью оригинального программно-аппаратного комплекса на основе двумерного диффузного отражения света (2D-DLS), основанного на хемометрической обработке дискретных интерференционных картин [2]. Для этого использовали 10 математических дескрипторов (di), аналогичных дескрипторам QSAR. Корреляционный анализ двумерных графиков « di -D/H» показывает индивидуальный набор мультидескрипторов для данного образца с данным соотношением D/H (ppm) [3]. Установлен диагностический признак дифференциации: образцы считались гомеоморфными, если 6 из 10 дескрипторов различались менее чем на 15 % ($n \geq 180$). Установлен аналитический диапазон ($r = 0,987$) между верхним ($D/H \leq 2$ ppm) и нижним ($D/H = 180$ ppm) пределами количественного определения стабильных ядер водорода в воде и водных растворах. С помощью метода Spirotox была определена «безопасная зона» для выживания простейших между 50 и 130 ppm D/H [4]. В работе обсуждаются дисперсные (DLS, LALLS) и оптические свойства (показатель преломления, угол оптического вращения) растворов с различным соотношением D/H, которые определяют диффузность отражения света из-за неоднородностей поверхностной плотности. Полученные результаты могут проложить путь к будущему использованию портативного прибора диффузного лазерного светорассеяния *in situ* (на месте) для определения дейтерия в воде и водных адьювантах.

- [1] Somlyai, G.; Kovács, B.Z.; Papp, A.; Somlyai, I. A Preliminary Study Indicating Improvement in the Median Survival Time of Glioblastoma Multiforme Patients by the Application of Deuterium Depletion in Combination with Conventional Therapy. *Biomedicines* 2023, 11, 1989.
- [2] Zhang, H.; Hu, Y.; Peng, S.; Liu, Y. Study on Speckle Noise Reduction in Laser Projection Displays. *Photonics* 2024, 11, 290.
- [3] Syroeshkin AV, Levitskaya OV, Pleteneva TV, Uspenskaya EV, Tribot-Laspiere MA, Tarabrina IV. The new two-dimensional light scattering method for recognition of pharmaceutical enantiomers. *J Appl Pharm Sci*, 2020; 10(12):029-034.
- [4] Goncharuk, V.V.; Lapshin, V.B.; Burdeinaya, T.N.; Pleteneva, T.V.; Chernopyatko, A.S.; Atamanenko, I.D.; Ul'yantsev, A.S.; Uspenskaya, E.V.; Todorov, A.O.; Taranov, V.V.; et al. Physicochemical Properties and Biological Activity of the Water De-pleted of Heavy Isotopes J. *Water Chem. Technol.* 2011, 33, 8–13.

РАЗРАБОТКА НОВОГО АНАЛИТИЧЕСКОГО ПОДХОДА НА ОСНОВЕ 2D-ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РИБАВИРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ушаев Р.Х., Казымова И.В., Успенская Е.В.

*ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы»
117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8*

vipkiq@gmail.com

В связи с растущим интересом к терапии рибавирина (РБВ) разработка современных и перспективных методов контроля качества является одной из важнейших задач современной фармацевтической химии [1]. Исследование посвящено применению оригинального подхода на основе двумерного диффузного отражения света (2D-DLS) для количественного определения РБВ в водных растворах, в том числе с вариациями по изотопам водорода. Предложенный подход основан на кинетике диффузного отражения света от неровной поверхности с последующей хемометрической обработкой динамических спектр-структур. Рассчитаны математические дескрипторы, аналогичные QSAR: Винера (W) и Балабана (J) в модификации Тринайстича: d₁, d₂, d₃, а также, две триады среднеквадратических отклонений sd₁, sd₂, sd₃; g₁, g₂, g₃ (ri=di/sdi) [2]. РВБ (производитель Jiangling Benda Pharmaceutical Co. Китай) - синтетический аналог нуклеозидов с выраженным противовирусным действием, антиметаболит [3]; модельные водные растворы РБВ (C=0,25 мг/мл - 5 мг/мл) с использованием в качестве растворителей воды бидистиллированной (BD D/H~145 ppm); воды обедненной дейтерием (DDW, ≤1 ppm оксида дейтерия, Merck Milipore, Burlington, MA, USA и оксид дейтерия D₂O, (тяжелая вода, 99,8 атомных % D, ACROS ORGANICS, Thermo Fisher Scientific Inc., MA USA). Все измерения сопровождались в условиях повторяемости при n=6. Хемометрическая обработка десяти дескрипторов, аналогичных QSAR-дескрипторам, проводилась с использованием оригинального программного обеспечения (Vidan®). Диаграммы 2D (di —C, мкг/мл), представленные в виде горизонтальных полос, демонстрируют стабильность значений для образов серии водных растворов РБВ. Из предложенных 10 дескрипторов наиболее наглядно и с подтверждённой статистической значимостью проявили себя: топологический дескриптор R для растворов РБВ/BD и РБВ/DDW, топологический дескриптор r3 для раствора РВБ/D₂O. На основе полученных данных построены калибровочные прямые в координатах «R - C, мкг/мл»: для РБВ/BD ($y = 170,4 + 55,7 \cdot x$, r=0,982), для РБВ/DDW ($y = 159,3 + 112,2 \cdot x$, r=0,997), для РВБ/D₂O ($y = 1,04 + 15,9 \cdot x$, r=0,970). В соответствии с рекомендациями ICH Q2 (R1), предложенный подход был валидирован, подтвердив линейность, точность и повторяемость (n = 6, P = 0,95): для РБВ/BD точность составляет RSD = 7,19%; ошибка в условиях повторяемости ε=7,55%; для РБВ/DDW точность RSD = 7.27%, ошибка ε = 11.24%; для РВБ/D₂O точность RSD = 20.92%, ошибка ε = 8,5%. Полученные результаты указывают на допустимую вариативность анализа. Результаты данной работы позволяют рекомендовать оригинальный программно-аппаратный комплекс на основе двумерного диффузного отражения света (2D-DLS), как надежный подход, для систематического определения концентрации водных растворов РВБ в том числе в условиях вариации D/H, что может быть использовано в качестве самостоятельного испытания при проведении контроля качества.

[1] Mikhel I, Bakhrushina E, Stepanova O, Prilepskaya S, Kosenkov D, Belyatskaya A, Evzikov G, Demina N, Krasnyuk I, Krasnyuk I. Ribavirin in Modern

Antitumor Therapy: Prospects for Intranasal Administration. Curr Drug Deliv, 2025; 22(5):510-521.

[2] Syroeshkin AV, Levitskaya OV, Pleteneva TV, Uspenskaya EV, Tribot-Laspire MA, Tarabrina IV. The new two-dimensional light scattering method for recognition of pharmaceutical enantiomers. J Appl Pharm Sci, 2020; 10(12):029-034.

[3] Nugnes R, Orlo E, Russo C, Lavorgna, M, Isidori M. Comprehensive eco-genotoxicity and environmental risk of common antiviral drugs in aquatic environments post-pandemic. J Hazard Mater, 2024; 480: 135947.

РЕНТГЕН-ИНДУЦИРОВАННАЯ ЦИТОТОКСИЧНОСТЬ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ НЧ $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ с УФ-С РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЕЙ

**Шайдулин А.Т.^{1,2}, Орловская Е.О.¹, Батыгов С.Х.¹, Уваров О.В.¹, Исхакова Л.Д.¹,
Силаев Г.О.^{2,3}, Жарков М.Н.⁴, Гололобова И.А.⁴, Якобсон Д.Э.⁴,
Аль-хадж Аюб М.М.⁴, Скопин П.И.⁴, Вайнер Ю.Г.³, Махов В.Н.⁵, Орловский Ю.В.¹**

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

2- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,

г. Москва, ул. Мясницкая, д.4

3- Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, Троицк, ул. Физическая, д.5

4- Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П.

Огарёва, г. Саранск, ул. Большевистская, д.68

5- Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, ул. Ленинский проспект, д. 53

e-mail: shatare@yandex.ru

Водных коллоидные растворы люминесцентных диэлектрических наночастиц (НЧ), активированных редкоземельными ионами, для биомедицинских применений является актуальным направлением исследования. В частности, коллоидные НЧ, обладающие рентгенолюминесценцией (РЛ) в области УФ-С (200-280 нм), могут быть использованы для улучшения лучевой терапии. Эффект такого медикамента проявляется за счет сочетанного действия локального поглощения энергии рентгеновского излучения (фотон-захватной терапии) и УФ-С излучения НЧ, способного вызывать фотохимические реакции в молекулах ДНК, вызывая предпочтительный клеточный апоптоз [1]. Вдобавок, прямой механизм воздействия УФ-С фотонов не требует присутствия кислорода, в результате чего его эффективность остается на высоком уровне в областях гипоксии [2], в отличие от традиционной фотодинамической терапии, которая в этом случае часто теряет свою эффективность.

Гидротермально-микроволновым методом были синтезированы водные коллоидные растворы НЧ моно-клинного $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ ($x = 0,01 - 0,3$), способные к УФ-С РЛ на межконфигурационных электронных переходах $4f^15d^1 \rightarrow ^3\text{H}_J$. Стабилизация НЧ в коллоидном растворе происходила за счет образования двойного электрического слоя. Путём изменения pH и величины избытка фосфат-анионов при синтезе были определены условия для получения НЧ с морфологией нановолокон (НВ) (длина до 600 нм, диаметр до 15 нм) и наностержней (НС) (длина до 75 нм, диаметр до 8). Максимальная яркость РЛ Pr^{3+} оказалась при 4 моль.-% для НВ и 5 моль.-% для НС, что связано с различием ограниченной геометрии НЧ, изменяющей условия миграции энергии электронного возбуждения при тушении люминесценции. При сравнении спектров РЛ было отмечено ослабление УФ-С РЛ для НВ и перераспределение интенсивностей спектральных переходов $4f^15d^1 \rightarrow ^3\text{H}_{3,4,6}$.

С помощью МТТ анализа на клетках мышиной гепатомы (Mh22a) была исследована собственная и рентген-индукционная цитотоксичность коллоидных растворов НВ ($\text{La}_{0,98}\text{Pr}_{0,02}\text{PO}_4$) и НС ($\text{La}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{PO}_4$). Флуоресцентная микроскопия (ФМ) с двойным окрашиванием (акридиновый оранжевый и пропидия йодид) и последующим морфологическим анализом были применены для количественной оценки гибели в результате некроза или апоптоза. Облучение рентгеном проводилось на терапевтическом аппарате ТЕРАД 200 с общей дозой 8 Гр в режимах 1 и 2 (ускоряющее напряжение 50 и 80 кВ, соответственно). Согласно МТТ, при облучении рентгеном достоверное снижение выживаемости клеток на 28 и 25% (для режима 1 и 2, соответственно) по сравнению с клетками той же группы, но не облученной рентгеном, было показано только для образца НВ с концентрацией 2 мг/мл. Однако по результатам ФМ, группы клеток, инкубированные с 2 мг/мл НВ и облученные в режиме 1, показали 85% гибель клеток, причем 75% из них благодаря апоптозу. Эти результаты оказались схожими с облучением клеток УФ лампой и являются крайне обнадёживающими для дальнейших исследований.

[1] S. Miwa , S. Yano , Y. Hiroshima, Y. Tome, F. Uehara, S. Mii, E.V. Efimova, H. Kimura, K. Hayashi, H. Tsuchiya, R.M. Hoffman, Imaging UVC-induced DNA damage response in models of minimal cancer, J. Cell. Biochem., 114 (11), 2493–2499, (2013).

[2] M. Müller, S. Espinoza, T. Jüstel, K.D. Held, R.R. Anderson, M. Purschke, UVC-Emitting $\text{LuPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ Nanoparticles Decrease Radiation Resistance of Hypoxic Cancer Cells, Radiat. Res., 193 (1), 82–87, (2020).

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ



МОРФОЛОГИЯ ЧАСТИЦ CaSn(OH)_6 , ПОЛУЧЕННЫХ СООСАЖДЕНИЕМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Азаров К.В.^{1,2} Мащенко Н.В.¹ Богдан Т.В.^{1,3} Богородский С.Э.¹ Богдан В.И.^{1,3}

1 - Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского,
Российской академии наук, Москва, Россия

2 - Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)
имени И. М. Губкина, Москва, Россия

3 - Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия

e-mail: azkrestian@gmail.com

Гексагидроксистаннат кальция, CaSn(OH)_6 , обычно получают соосаждением солей [1] и с целью получения высокодисперсных образцов с развитой поверхностью, была применена ультразвуковая их обработка во время синтеза. При проведении ультразвукового диспергирования получается водная суспензия, в которой частицы равномерно распределяются под воздействием ультразвука.

Было исследовано воздействие ультразвуковой обработки разной мощности на морфологию образцов CaSn(OH)_6 , синтезированных методом соосаждения солей в водном растворе. Образцы CaSn(OH)_6 охарактеризованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ), определен размер кристаллитов с помощью уравнения Шерера (линейная интерполяция), также с помощью распределения Гаусса и уравнения Войта. Наблюдается нелинейная зависимость текстурных характеристик образцов от мощности излучателя. Минимальная мощность обработки способствует совершенствованию формы кристаллитов. Увеличение мощности обработки приводит к частичному разрушению фазы CaSn(OH)_6 с выделением оксида олова. Наиболее сильно разрушение фазы CaSn(OH)_6 происходит при 45% мощности. Данные процессы сопровождаются увеличением площади поверхности образцов. Обработка 30% и 60% способствует однородному распределению частиц по размерам кристаллитов.

[1] M. Gaudon, G. Salek, M. Kande, I. Andron, C. Frayret, E. Durand, N. Penin, M. Duttine, A. Wattiaux, V. Jubera, CaSn(OH)_6 hydroxides, CaSnO_3 oxides and CaSnF_6 fluorides: synthesis and structural filiation. Cationic environment impact on Pr^{3+} doped compounds luminescence, J. Solid State Chemistry. 265, 291-298 (2018).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОГО ПРОБОЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ МЕХАНИЧЕСКОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ

Баймлер И.В., Диковская А.О., Симакин А.В., Гудков С.В.

Институт общей физики им. Прохорова РАН, Москва, Россия

e-mail: ilyabaymler@yandex.ru

Известно, что при облучении водных растворов лазерным излучением достаточной интенсивности в области фокуса может наблюдаться оптический пробой, характеризующийся образованием плазмы, распространением интенсивных акустических сигналов, изменением физико-химических параметров среды, в которой наблюдается пробой, а свойства перечисленных явлений главным образом определяются параметрами лазерного излучения и концентрацией примесей в среде [1]. Предварительные исследования влияния на процесс пробоя растворенных в воде газов показывают, что исследуемые параметры оптического пробоя также варьируются в зависимости от типа растворенного в воде газа [2]. В работе [3] был исследован эффект механического воздействия на физико-химические свойства водных растворов. В деионизированной воде, насыщенной атмосферными газами после механического встряхивания, обнаружено долгоживущее свечение в синей области спектра, появление пузырьков газа в растворе, снижение концентрации молекулярного кислорода, образование активных форм кислорода (пероксид водорода и гидроксильные радикалы).

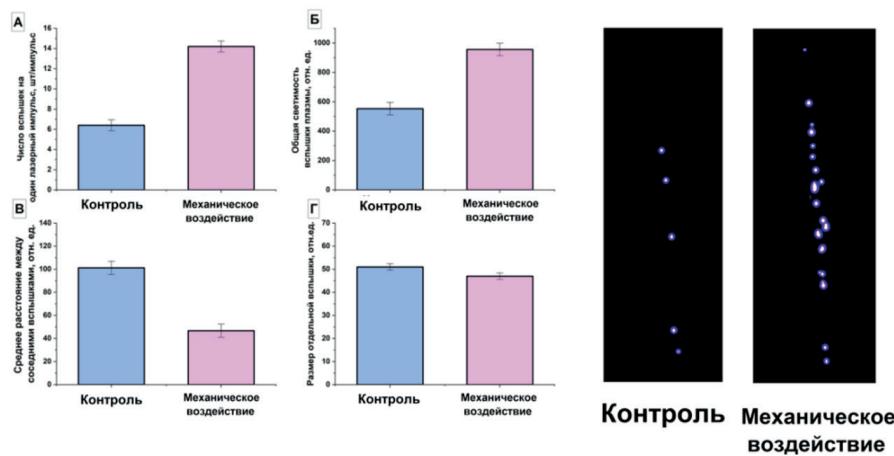


Рис.1. Изменение пространственного распределения пробоев в вспышке плазмы: (А) Зависимость среднего числа пробоев, приходящихся на один лазерный импульс (Б) Изменение общей интегральной светимости вспышки (В) Изменение среднего расстояния между ближайшими пробоями в плазменной вспышке (Д) Изменение размеров отдельных вспышек плазмы. Справа - характерные изображения вспышек плазмы, полученные при облучении контрольного образца воды и образца после механического воздействия.

В настоящей работе было показано, что при облучении водных растворов после предварительного механического воздействия изменяются физические свойства плазмы пробоя. В частности, наблюдается увеличение числа пробоев, происходит изменение конфигурации вспышки плазмы, растет светимость вспышки плазмы, (рис.1). Наблюдаемые результаты указывают на влияние растворенных в воде газов на процесс образования плазмы и потенциально могут использоваться для усовершенствования имеющихся методик для синтеза и обработки наночастиц при помощи лазерного излучения.

[1] A. V. Simakin, M. E. Astashev, I. V. Baimler, O. V. Uvarov, V. V. Voronov, M. V. Vedunova, M. A. Sevost'yanov, K. N. Belosludtsev, S. V. Gudkov, The Journal of Physical Chemistry B, 123 (8), 1869-1880, (2019).

[2] I. V. Baimler, A. B. Lisitsyn, S. V. Gudkov, Influence of Gases Dissolved in Water on the Process of Optical Breakdown of Aqueous Solutions of Cu Nanoparticles. Front. Phys. 8:622775, (2020).

[3] S. V. Gudkov, N. V. Penkov, I. V. Baimler, G. A. Lyakhov, V. I. Pustovoy, A. V. Simakin, R. M. Sarimov, I. A. Sherbakov. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions. International Journal of Molecular Sciences, 21(21), 8033, (2020).

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ОВ-ПОТЕНЦИАЛ ВОДЫ С ДОБАВКОЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Барбин Н.^{1,2}, Куанышев В.²

1- Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС РФ,
Мира 22, Екатеринбург, Россия

2- Сибирский государственный университет телекоммуникаций и информатики,
Уральский технический институт связи и информатики,
Репина 15, Екатеринбург, Россия

e-mail: nmbarbin@mail.ru

Вода с добавками углеродных наночастиц (фуллерены, нанотрубки, графен) может быть использовано в солнечных коллекторах прямого поглощения солнечного излучения [1], а также как вода затворения цементного камня и бетона [2]. В работе [3] изучалась удельная электропроводность и изменение pH такой воды.

Ранее нами было показано, что добавление углеродных нанотрубок таунит ведет к изменению окислительно-восстановительного потенциала воды [4].

В данной работе изучено влияние перемешивания на окислительно-восстановительный потенциал воды, содержащей углеродные нанотрубки таунит. Измерения проводились с помощью профессионального измерителя качества воды WMM97 при температуре 21°C. Перемешивание проводили магнитной мешалкой, входящей в комплект прибора. Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

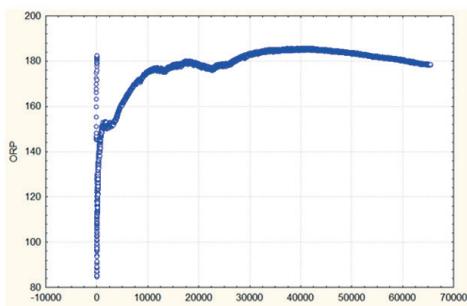


Рис. 1. Зависимость ОВП вода + таунит от времени измерения при перемешивании

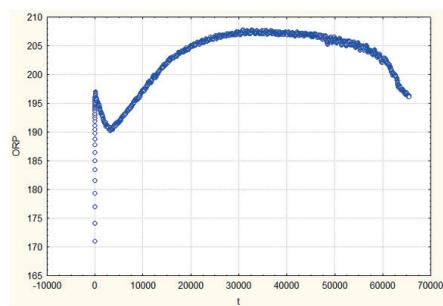


Рис. 2. Зависимость ОВП вода + таунит от времени измерения без перемешивания

Окислительно-восстановительный потенциал для воды с добавками углеродных нанотрубок связан с изменением ионного произведения воды, вызванным сорбцией активных частиц на поверхности углеродных нанотрубок.

Перемешивание ведет к выравниванию содержания углеродных нанотрубок в воде.

- [1] М. Морозова, А. Зайковский, Наножидкости на основе углеродных наноматериалов для коллекторов прямого сбора солнечной энергии, Письма в ЖТФ, 50, №13, с. 43-46 (2024).
- [2] Ю. Пухаренко, И. Аубакирова, В. Старовёртов, Эффективность активации воды затворения углеродными наночастицами, Инженерно-строительный журнал, №1, с.40-45 (2009).
- [3] Д. Летенко, А. Иванов, М. Мазуренко, В. Никитин, Ю. Пухаренко, Н. Чарыков, Физико-химические свойства водных дисперсий смешанного наноуглеродного материала фуллероидного типа (часть 2), Вестник гражданских инженеров, №3, с.117-122 (2010). [4] Н. Барбин, А. Бурумбаев, В. Куанышев. Влияние углеродных наночастиц на окислительно-восстановительный потенциал воды. Сборник тезисов 7 всероссийской конференции Физика водных растворов. М.2024.С.95

АДИАБАТИЧЕСКИЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ КОЭФФИЦИЕНТ ДАВЛЕНИЯ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ, ВКЛЮЧАЮЩЕЙ ИЗМЕНЕНИЕ ЗНАКА ТЕМПЕРАТУРНОГО ОТКЛИКА

Благонравов Л.А., Карчевский О.О., Ларюшин Т.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
физический факультет, Москва 119991, ГСП-1

e-mail: blagonravovla@mail.ru

Важной особенностью межмолекулярного взаимодействия в обычной воде (а также в тяжелой воде) является то, что её коэффициент теплового расширения (КТР) в определенной области состояний претерпевает изменение знака, проходя через нулевое значение. В настоящей работе выполнены измерения адиабатического термического коэффициента давления (АТКД) тяжелой воды (D_2O) в температурном интервале от 6 до 40 в периодическом режиме. Использовалась установка, включающая квазигармонический генератор давления и цифровой нановольтметр. Данная работа является продолжением исследований, выполненных в [1]. В новых исследованиях была существенно увеличена чувствительность регистрирующей аппаратуры благодаря использованию батареи термопар. Фактически выполнены прямые измерения коэффициента теплового расширения (в отличие от непрямого способа определения КТР путём нахождения производной от плотности воды), поскольку АТКД (γ_s) и КТР (α_p) связаны простым термодинамическим соотношением: $\gamma_s = \frac{\alpha_p}{c_p \rho}$, где c_p и ρ удельная теплоемкость при постоянном давлении и плотность тяжелой воды, соответственно. Важной чертой проведенного исследования является получение температурной зависимости фазового сдвига между колебаниями давления и ответными колебаниями температуры тяжелой воды (Рис.1). Измерения проведены на частотах 2,5 и 4,15 Гц. Зависимость формы фазового сдвига от частоты не обнаружена. Выявлено, что основное изменение фазового сдвига от 0 до 180 происходит на температурном участке более 10 градусов. На основе полученных данных по АТКД рассчитаны значения коэффициента теплового расширения D_2O .

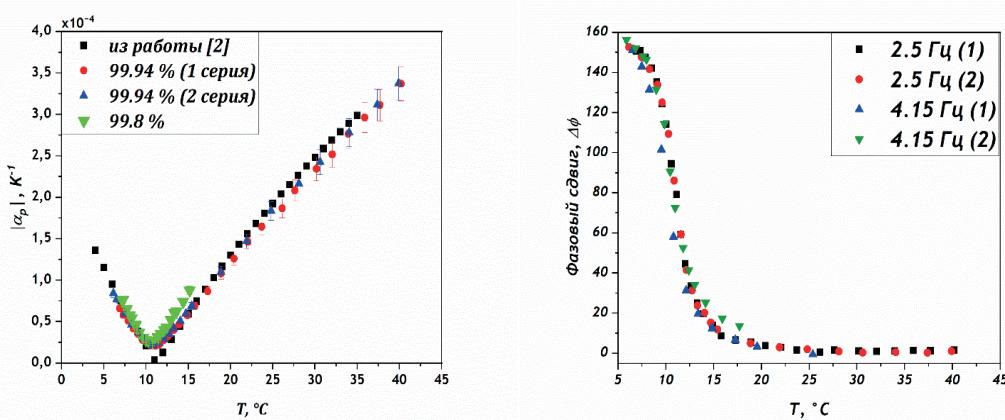


Рисунок 1 – слева: температурная зависимость фазового сдвига между колебаниями давления и ответными температурными колебаниями тяжелой воды; справа: температурная зависимость КТР тяжелой воды.

[1] Л.А. Благонравов, О.О. Карчевский, Т.В. Ларюшин. Прямые измерения коэффициента теплового расширения тяжелой воды компенсационным методом с применением двойной модуляции. Вестник Объединенного института высоких температур РАН. Том 11, стр. 50 – 53 (2023).

[2] Brulmans J, Verdock J and Eschbach H L 1975 Z.Naturforsch 30 a 107–108.

ОСАЖДЕНИЕ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА СТЕКЛЯННЫХ ПОДЛОЖКАХ В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНЫХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ: РОЛЬ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА РАСТВОРА И ОБЛУЧЕНИЯ УЛЬТРАЗВУКОМ

Болоцкова П.Н.¹, Бункин Н.Ф.^{1,2}, Воронов В.В.², Новаковская Ю.В.³

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

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

3-Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Ленинские горы, 1/3, 119991, Москва, Россия

e-mail: bolotskova@inbox.ru;nbunkin@mail.ru;
voronov@lst.gpi.ru; jnovakovskaya@gmail.com

В экспериментах по рентгеновской дифрактометрии была изучена специфика кристаллообразования на стеклянных подложках из пересыщенных водных растворов CuSO₄ в присутствии суспензий субмикронных частиц Нафиона. Было получено, что если раствор приготовлен на основе природной воды с содержаниемдейтерия 157 ppm, то на подложке осаждается смесь тригидрата CuSO₄·3H₂O и пентагидрата CuSO₄·5H₂O, а если раствор приготовлен на основе обедненной по дейтерию воды (DDW, содержание дейтерия 1 ppm), то на подложке осаждается только пентагидрат CuSO₄·5H₂O. Также было получено, что облучение ультразвуком пересыщенных растворов на основе природной воды и обедненной по дейтерию воды приводит к тому, что в обоих случаях осаждается пентагидрат. В экспериментах по динамическому светорассеянию был измерен дзета-потенциал и распределение размеров частиц Нафиона в суспензиях на основе обычной воды и DDW до и после облучения ультразвуком. Оказалось, что до облучения ультразвуком размер частиц в обычной воде в несколько раз больше, чем в DDW. В то же время, после облучения ультразвуком размеры частиц в обеих суспензиях становятся одинаковыми. На основе результатов измерения дзета-потенциалов до и после облучения ультразвуком была создана теоретическая модель, которая предсказывает возможность самосборки частиц Нафиона в природной воде с образование комплексов из таких частиц. В то же время, эффект самосборки отсутствует в DDW. Теория предсказывает, что ультразвуковое воздействие разрушает комплексы, сформированные в природной воде, что объясняет экспериментальные результаты. Таким образом, было впервые получено, что с помощью ультразвука можно управлять структурой кристаллического осадка из водного раствора при определенной концентрации дейтерия и при добавлении в раствор суспензии из субмикронных полимерных частиц.

ВЫНУЖДЕННОЕ ГИПЕРКОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В ВОДЕ, УСИЛЕННОЕ ПЛАЗМОННЫМ РЕЗОНАНСОМ, ПРИ ОПТИЧЕСКОМ ПРОБОЕ В ПОЛЕ ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Бабенко В.А.¹, Бункин Н.Ф.², Сычев А.А.¹

1 - Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
Москва, 119991 Россия

2 - Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана,
Москва, 105005 Россия

e-mail: nbunkin@mail.ru

В настоящей работе исследован режим нелинейного рассеяния в воде с различным газосодержанием. Было установлено, что порог оптического пробоя на длине волны накачки $\lambda = 1064$ нм определяется объемной плотностью молекул растворенного газа. В дегазированных образцах воды возникает четырехфотонное рассеяние на частоте $2\omega_0 - \Omega_0$, где ω_0 - частота накачки, Ω_0 - комбинация частот симметричных и антисимметричных валентных колебаний молекул воды. Мы связываем это рассеяние с четырехфотонным процессом, который развивается на кубичной нелинейности среды. В то же время, в насыщенной растворенным воздухом воде порог возбуждения оптического пробоя существенно ниже, чем пороги возбуждения четырехфотонного рассеяния и оптического пробоя в дегазированной воде. При этом в образцах насыщенной растворенным воздухом воды одновременно с пробоем возникает нелинейное рассеяние вблизи частоты $2\omega_0$. Мы связываем это явление с гиперкомбинационным рассеянием, которое возникает на квадратичной нелинейности внутри жидких оболочек нанометровой толщины, окружающих газовые нанопузырьки. Возможность регистрации гиперкомбинационного рассеяния вблизи второй гармоники обусловлена усилением за счет возбуждения плазмонного резонанса при оптическом пробое внутри газовых нанопузырьков. Плазмонный резонанс возбуждается в результате биений волн на частоте $2\omega_0$ и стоксовой / антистоксовой волн на частоте $2\omega_0 \pm \Omega$ при взаимодействии на квадратичной нелинейности внутри нескольких монослоев жидкости, окружающих газовый нанопузырек.

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ГЛИНИСТЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Ваганова М.А., Кондратюк Н.Д., Герке К.М.

МФТИ, Физтех, 141701, Россия, Московская область,
г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

e-mail: vaganova.ma@phystech.edu

Дегидратация и регидратация монтмориллонита являются ключевыми процессами для понимания процессов фильтрации в почвах и породах-коллекторах. Современные подходы позволяют исследовать агрегаты наночастиц глин и формирование сложной мезоструктуры, рассчитывать свойства данных систем на атомистическом уровне. В работе проведено молекулярно-динамическое моделирование агрегации 20 наночастиц монтмориллонита в водном растворе. Использовалось силовое поле ClayFF с дополнительными параметрами для краев частиц [1] и модель SPC/E для воды [2]. Система подвергалась сжатию с поэтапным удалением молекул воды и последующему расширению с добавлением воды.

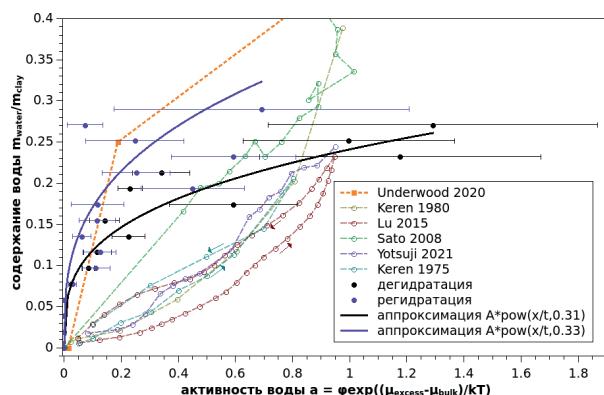


Рис. 1. Гистерезис в цикле дегидратации/регидратации монтмориллонита. Сравнение результатов моделирования с моделированием однонаправленного процесса [3] и экспериментальными данными.

Оценивались локальные структурные характеристики системы: скалярный параметр порядка и пористость. Зависимости структурных параметров от содержания воды согласуются с результатами однонаправленного процесса дегидратации [3]. Цикл дегидратации/регидратации демонстрирует выраженный гистерезис для структуры глины, а также активности воды (рис. 1), в соответствии с имеющимися экспериментальными работами [4–8]. Полученные результаты подсвечивают потенциальное влияние разбухания глин на фильтрационные характеристики пористых сред.

Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.

- [1] Pouvreau M. et al. Structure of hydrated kaolinite edge surfaces: DFT results and further development of the ClayFF classical force field with metal–O–H angle bending terms //The Journal of Physical Chemistry C. – 2019. – Т. 123. – №. 18. – С. 11628–11638.
- [2] Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. The missing term in effective pair potentials //Journal of Physical Chemistry. – 1987. – Т. 91. – №. 24. – С. 6269–6271.
- [3] Underwood T. R., Bourg I. C. Large-scale molecular dynamics simulation of the dehydration of a suspension of smectite clay nanoparticles //The Journal of Physical Chemistry C. – 2020. – Т. 124. – №. 6. – С. 3702–3714.
- [4] Keren R., Shainberg I. Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems—I: Homionic clay //Clays and Clay Minerals. – 1975. – Т. 23. – №. 3. – С. 193–200.
- [5] Keren R., Shainberg I. Water vapor isotherms and heat of immersion of Na-and Ca-montmorillonite systems. III. Thermodynamics //Clays and Clay Minerals. – 1980. – Т. 28. – №. 3. – С. 204–210.
- [6] Sato H. Thermodynamic model on swelling of bentonite buffer and backfill materials //Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. – 2008. – Т. 33. – С. S538–S543.
- [7] Lu N., Khorshidi M. Mechanisms for soil-water retention and hysteresis at high suction range //Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering. – 2015. – Т. 141. – №. 8. – С. 04015032.
- [8] Yotsuji K. et al. Effect of interlayer cations on montmorillonite swelling: Comparison between molecular dynamic simulations and experiments //Applied Clay Science. – 2021. – Т. 204. – С. 106034.

ОПТИЧЕСКАЯ УЛЬТРАМИКРОСКОПИЯ КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ. РЕАЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ, СРАВНЕНИЕ С МЕТОДАМИ ПЭМ, АСМ И ДРС

Силаев Г.О.^{1,2}, Шайдулин А.Т.^{2,3}, Орловская Е.О.³, Орловский Ю.В.³,
Тимофеева Е.Э.³, Ланкин В.З.⁴, Вайнер Ю.Г.^{1,2}

1- Институт спектроскопии РАН, 108840, г.Москва, г.Троицк, ул. Физическая, д.5

2- Национальный-исследовательский университет «Высшая школа экономики»

101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20

3- Институт общей физики РАН им. академика А.М. Прохорова,

119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова д. 38

4- Центр кардиологии им. академика Е.И. Чазова МЗ РФ,

г. Москва, ул. Академика Чазова, д. 15А

e-mail: vainer@isan.troitsk.ru

Коллоидные наночастицы (НЧ) широко используются в науке и практике, что объясняется простотой процедуры синтеза, широким набором химического состава и хорошей воспроизводимостью параметров синтезируемых НЧ. Это делает актуальными исследования, направленные на создание новых технологий синтеза коллоидных НЧ, а также на разработку и совершенствование методов их диагностики. Электронная и зондовая микроскопия, обычно используемые для характеризации НЧ малодоступны и неоперативны, и кроме того, что весьма существенно, не позволяют изучать НЧ в водных средах, в частности, наблюдать объекты биологической природы в нативных условиях. В тоже время оптические методы диагностики характеризуются высокой оперативностью и информативностью, простотой использования и доступностью.

Доклад посвящен изложению результатов исследований реальных возможностей разработанного авторами высокочувствительного лазерного ультрамикроскопа “светового листа” в диагностике одиночных НЧ в водных растворах, в том числе частиц перспективных для медицинских применений, и сравнению полученных данных с результатами исследований тех же частиц, с применением ПЭМ и микроскопа динамического рассеяния света. Будут рассмотрены основные принципы оптической ультрамикроскопии НЧ в водных средах и демонстрироваться реальные возможности разработанного ультрамикроскопа и обсуждаться такие параметры микроскопа, как минимальные размеры детектируемых НЧ, предельная концентрационная чувствительность, минимальное время измерений и т.п.

Будут обсуждаться и сравниваться между собой результаты исследований НЧ с использованием разработанного ультрамикроскопа, позволяющего визуализировать в водных растворах одиночные НЧ, со значениями гидродинамического радиуса до 5нм и менее, микроскопа работающего в режиме динамического рассеяния света и ПЭМ микроскопа, с целью прояснения преимуществ и недостатков перечисленных методов..

Созданный ультрамикроскоп, помимо визуализации одиночных НЧ и определения величин их гидродинамического радиуса, позволяет также получать информацию о процессах агрегации изучаемых НЧ, в частности, оценивать плотность упаковки НЧ в наблюдаемых агрегатах.

Отдельно обсуждаются возможности применения разработанного микроскопа для получения информации о НЧ биологической природы, в том числе для целей медицинской диагностики, в частности, для характеристики НЧ в сыворотке крови человека (агрегаты альбуминов, липопротеины и др.).

УСТОЙЧИВО ВОЗБУЖДЁННОЕ СОСТОЯНИЕ БИКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ: РОЛЬ В ПРОЦЕССАХ ЖИЗНЕНДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Воейков В., Буравлева Е.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
биологический факультет, Москва, Россия.*

e-mail: v109028v1@yandex.ru

Карбонаты, главным образом, бикарбонат присутствуют практически во всех природных водах, включая все биологические жидкости. Они играют важную регуляторную и биоэнергетическую роль в процессах жизнедеятельности, а также в различных экологических процессах. Так, снижение содержания карбонатов во внутренней среде организма ниже определенного порога приводит к нарушению клеточного дыхания. Такое важное свойство природных водных систем, как их способность к самоочищению связано с наличием в них карбонатов. Эффекты карбонатов обусловлены не только их известным влиянием на кислотно-щелочной баланс в воде. Механизмы их действия могут быть связаны с обнаруженной нами постоянной продукцией супероксид-радикала и других активных форм кислорода (АФК) в бикарбонатных водных растворах (БВР) [1]. Реакции с участием АФК сопровождаются генерацией энергии электронного возбуждения, которая обеспечивает поддержание бикарбонатных водных систем в устойчиво возбужденном состоянии. Благодаря этому они представляют собой перманентные источники сверхслабого излучения (ССИ). Интенсивность процессов генерации АФК усиливается на свету, после механических воздействий. Добавление к ним H_2O_2 в концентрациях от 0,001% способствует существенному длительному возрастанию интенсивности ССИ, которое не затухает в герметично закрытых сосудах в течение многих месяцев. Если разделить общий объем БВР на отдельные образцы, последние демонстрируют индивидуальную динамику ССИ. Вначале относительное стандартное отклонение интенсивности ССИ в них не превышает 10% от среднего значения, но на этапе роста интенсивности ССИ оно достигает 50-80%, а абсолютные значения интенсивности ССИ из разных, казалось бы, идентичных образцов могут отличаться друг от друга в 10 и более раз. На параметры излучения из БВР (интенсивность, динамика излучения) оказывают существенное влияние такие космофизические факторы, как солнечные и лунные затмения, фазы Луны, геомагнитные возмущения [2]. Своеобразные динамические свойства процессов с участием АФК, развивающихся в БВР, свидетельствуют о том, что они представляют собой устойчиво неравновесные системы. В докладе обсуждаются возможные причины практически постоянного пребывания БВР в электронно-возбужденном состоянии, высокой чувствительности этого состояния к низкоинтенсивным факторам внешней среды и обсуждается роль нетривиальных свойств БВР в функционирования живой материи, существующей в неразрывном единстве с БВР, в частности, участие БВР в обеспечивающих жизнедеятельность биоэнергетических процессах.

[1] В. Воейков, Н. Виленская и др., устойчиво неравновесное состояние бикарбонатных водных систем, Журнал физической химии, том 86, с. 1518-1527, (2012)

[2] В. Воейков, Е. Буравлева, долговременная продукция активных форм кислорода в бикарбонатных водных растворах: возможная роль в энергетике водных систем. В книге: Оптические методы исследования потоков: Труды XVII Международной научно-технической конференции (НИУ МЭИ, Москва), с. 573-584 (2023)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО ПОТЕНЦИАЛА СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Гриценко В.О.^{1,2}, Еремчев М.Ю.¹

1 - Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-химической инженерии 119991, Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 51
 2 - Троицкое обособленное подразделение физического института имени П. Н. Лебедева РАН,
 Москва, Троицк, ул. Физическая, д.11, 108840 Россия

e-mail: vitalii.gritsenko@work-optic.ru

Молекулярные взаимодействия, происходящие на границе различных материалов, определяют их локальные электрические, химические, химические и механические свойства. В свою очередь, химические превращения на границах раздела являются неотъемлемой частью множества процессов — от работы ионных каналов и пор биологических липидных мембран живых систем до электростатического разложения воды на поверхности гетерогенных катализаторов. Поэтому возможность исследовать механизмы поверхностных химических реакций имеет решающее значение для понимания детальных связей между молекулярной структурой поверхности, ее электрическими свойствами, топологией и химической реакционной способностью.

Одним из определяющих параметров для поверхности частиц, является их поверхностный потенциал. Однако, в интерфейсе твердое тело/жидкость определить его сложно. Так популярный метод электрофоретического рассеяния света измеряет ζ -потенциал, который может очень сильно отличаться от поверхностного потенциала. [1]

В данной работе представлен экспериментальный стенд, позволяющий определить поверхностный потенциал субмикронных частиц в водных растворах. Метод основан генерации второй гармоники на молекулах воды в двойном электрическом слое наночастиц. Для его демонстрации была собрана экспериментальная установка, конфигурация и параметры которой приведены ниже.

В качестве источника излучения использовался иттербийовый твердотельный фемтосекундный лазер ТЕМА-150 (компания “Авеста”) с длиной волны 1050 ± 5 нм, длительностью импульса 200 фс и частотой повторения 80 МГц. Детектирующая часть установки размещалась на ротационном столе, что позволяет регистрировать угловое распределение рассеяния в диапазоне от -90° до $+90^\circ$. Анализ диаграммы рассеяния в соответствие с теорией нелинейного рассеяния света (рассеяния второй гармоники) [2] позволяет определять основные физико-химические параметры внутри гидратного слоя наночастиц: значение поверхностного потенциала и ориентацию дипольного момента молекул воды.

Таким образом, предложенный подход позволяет напрямую определять поверхностный потенциал субмикронных частиц в водных растворах, что является принципиально важным для исследования межфазных процессов в системах различной природы. Полученные результаты открывают возможность более детального понимания взаимосвязи между молекулярной структурой границы раздела, её электрическими характеристиками и реакционной способностью. Перспективы метода охватывают широкий спектр задач — от фундаментального изучения коллоидной химии до разработки новых катализаторов и биомиметических материалов.

[1] M. Bischoff, D. Biriukov, M. Předota, A. Marchioro, Second Harmonic Scattering Reveals Ion-Specific Effects at the SiO₂ and TiO₂ Nanoparticle/Aqueous Interface, Journal of Physical Chemistry C (American Chemical Society), 125(45), 25261–25274, (2021).

[2] Alex G. F. de Beer G. F. de Beer, R. Kramer Campen, S. Roke, Separating surface structure and surface charge with second-harmonic and sum-frequency scattering, Phys. Rev. B (American Physical Society), 82, 235431, (2010).

ИЗМЕНЕНИЕ МОРФОЛОГИИ И КОНЦЕНТРАЦИИ АГЛОМЕРАТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ДИОКСИДА ТИТАНА И СЕЛЕНА ПОСЛЕ ПАДЕНИЯ КАПЕЛЬ ВОДНЫХ КОЛЛОИДОВ С ВЫСОТЫ И УДАРА О ТВЕРДУЮ ПОВЕРХНОСТЬ

Диковская А.О., Гудков С.В., Баймлер И.В., Симакин А.И., Щербаков И.А.

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

e-mail: dikovskayaao@gmail.com

Исследования поведения капель коллоида при их взаимодействии с поверхностями остаются сравнительно ограниченными [1-3] и всё ещё не учитывают изменения характеристик самих частиц после механического воздействия. Изучение изменения свойств наночастиц после падения капель коллоидов важно, в том числе и для промышленности, так как реологические свойства наножидкостей напрямую зависят от концентрации, размеров и материала частиц [4].

В работе исследовано влияние ударов капель водных коллоидов, падающих с высоты 1.3 м о твёрдую поверхность на размеры и концентрацию агломератов наночастиц золота, диоксида титана и селена, содержащихся в этих коллоидах. Метод динамического светорассеяния показал, что удар способен приводить как к дроблению агломератов, так и к их укрупнению.

Энергия падающей капли на несколько порядков превышает энергию связи пары наночастиц, поэтому высоты 1.3 м достаточно для отрыва наночастицы от агрегата. В коллоиде наночастиц селена это приводит к превышению критической концентрации [5] и усилению агрегации. Следовательно, необходимо учитывать изменения, происходящие с наночастицами в коллоиде под действием механических воздействий, поскольку их размеры могут существенно изменяться, что, в свою очередь, влияет на физические и химические свойства наножидкостей.

- [1] Aksoy Y. T. et al. Spreading-splashing transition of nanofluid droplets on a smooth flat surface //Journal of Colloid and Interface Science. – 2022. – Т. 606. – С. 434-443.
- [2] Aksoy Y. T. et al. Experimental investigation of the influence of nanoparticles on droplet spreading dynamics and heat transfer during early stage cooling //Experimental Thermal and Fluid Science. – 2023. – Т. 149. – С. 111023.
- [3] Gudkov S. V. et al. Physical and chemical changes that occur in water when drops fall on a hard surface (rain, waterfall, shower) //Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Т. 401. – С. 124686.
- [4] Mewis J., Wagner N. J. Colloidal suspension rheology. – Cambridge university press, 2012.
- [5] Dikovskaya A. O. et al. The concentration limit of stability for individual gold nanoparticles in aqueous colloid during water evaporation //Chemical Physics. – 2024. – Т. 586. – С. 112399

СПИНОВАЯ ПОДСИСТЕМА МОЛЕКУЛ ВОДЫ ОТВЕЧАЕТ ЗА ДИНАМИКУ ИЗМЕНЕНИЯ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ

Дроздов А.В.

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук,
Санкт-Петербург

e-mail: da@biophys.ru

В работе [1] при исследовании физико-химических свойств воды было выявлено, что динамика исследуемых характеристик 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.), наблюдалась близкие по значению периоды колебаний измеряемых величин в диапазоне от 1 до 60 мин.

С одной стороны, для того чтобы в молекулярной системе наблюдался колебательный суммарный эффект межмолекулярных преобразований, необходима синхронизация переходов между различными состояниями молекул. Прежде всего, необходимо добиться, чтобы эти переходы совершались во всех молекулах среды (или большей ее части) одновременно, синфазно.

С другой стороны, для проявления эффекта периодичности нужен резонанс между состояниями, отвечающими основным уровням энергии, что в реальных условиях маловероятно, поскольку все уровни системы находятся в возбужденном состоянии. Однако эффект периодичности может наблюдаться и при резонансе возбужденных уровней, но для этого необходимо постоянное внешнее воздействие.

В нелинейных колебательных системах внешнее периодическое воздействие в общем случае может приводить не только к возбуждению вынужденных или параметрических колебаний, но и к динамической стабилизации состояний равновесия, которые в отсутствие внешнего воздействия либо были абсолютно неустойчивыми, либо вообще отсутствовали.

Широко известным и изученным примером таких систем является физический маятник с вибрирующей точкой подвеса (маятник Капицы), который может стабилизироваться в состоянии равновесия с центром тяжести выше точки подвеса [2].

Явления, родственные динамической стабилизации состояний равновесия механических систем под действием вибраций, в настоящее время привлекают к себе пристальное внимание как экспериментаторов, так и теоретиков. В работе [3] было установлено, что в аморфном магнетике со слабым случайнym анизотропным беспорядком за счет последнего может появляться выделенное направление вектора ферромагнетизма, т.е. влияние беспорядка оказывается аналогичным влиянию вибраций точки подвеса в маятнике Капицы. В работе [4] анализ состояния равновесия в колебательных системах из одной и двух магнитных стрелок в присутствии осциллирующего поля показал, что в определенном интервале изменения амплитуды и направления осциллирующего поля система из двух магнитных стрелок обладает двумя динамически стабилизируемыми состояниями равновесия.

В своих ЯМР экспериментах [1], при изучении динамики протонной плотности водных образцов, мы получили результаты, которые могут быть соотнесены с описанными выше явлениями динамической стабилизации. Наблюданное квазигармоническое изменение интенсивности ЯМР сигнала (интенсивность сигнала ЯМР=протонная плотность) указывает именно на изменение соотношения *ортого*- и *пара*-молекулы в образце. Спины протонов воды являются теми самыми магнитными стрелками в постоянно осциллирующими магнитном поле Земли, действие которого и проводит к наблюдаемой динамике протонной плотности.

[1] Дроздов А.В., Нагорская Т.П. Квазипериодический характер межмолекулярных взаимодействий в воде – Биофизика, 2014, т.59, №6, с.1195 (www.biophys.ru/archive/h2o-00034.pdf)

[2] Капица П.Л. Маятник с вибрирующим подвесом. – УФН, 1951, т. 44, №1, с. 7.

[3] Фомин И.А. Эффект маятника Капицы в аморфном магнетике со слабым беспорядком. – Письма в ЖЭТФ, 2007, т 85, в. 9, с. 533.

[4] Лисовский Ф.В., Мансветова Е.Г. Виброгенные состояния равновесия в системах магнитных стрелок. - Нелинейный мир, № 2, Т.7, 2009, с.118.

НЕИНВАЗИВНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИПИДНЫХ МЕМБРАНАХ МЕТОДОМ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ

Еремчев М.Ю.

*Троицкое обособленное подразделение физического института имени П. Н. Лебедева РАН,
Москва, Троицк, ул. Физическая, д.11, 108840 Россия*

e-mail: maks.eremchev@gmail.com

Микроскопия генерации второй гармоники (ГВГ) — неинвазивный, интерфейс-селективный метод: по правилам симметрии сигнал возникает главным образом от границ раздела изотропных сред, что делает ГВГ чувствительным зондом тонких структурных и электростатических изменений на поверхности липидных бислойных мембран. В этой работе нерезонансная ГВГ-микроскопия использована для исследования собственной проницаемости симметричных отрицательно заряженных липидных бислоев к ионам Ca^{2+} для случаев полностью насыщенных DPhPC:DPhPA, мононенасыщенных DOPC:DOPA (с холестерином и без) и полиненасыщенных SLPC:SLPA липидов, характерных для мембран нейронов. Взаимодействие Ca^{2+} с мембраной меняет структуру гидратного слоя, и это отражается в сигнале ГВГ, позволяя отслеживать процессы на поверхности липидных мембран в реальном времени. Ионы Ca^{2+} критически важны для клеточных функций и поддерживаются значительный градиент их концентраций. При этом принято считать, что липидные бислои непроницаемы для Ca^{2+} , что особенно важно для нейронов.

Мы обнаружили медленный пассивный транспорт Ca^{2+} через мембранны DOPC:DOPA со средним временем транспорта 22–30 мкс/ион. Добавление холестерина замедляет скорость до 150–200 мкс/ион. Для SLPC:SLPA и DPhPC:DPhPA транслокация не наблюдается. Эти различия согласуются с вариациями гидрофобного барьера: разветвлённые и полиненасыщенные липиды формируют более высокий барьер, чем неупорядоченные DOPC:DOPA липиды. Результаты подчёркивают роль липидного состава в регуляции кальциевого транспорта и допускают функцию мембраны как резервуара Ca^{2+} , при этом ГВГ-микроскопия выступает как высокочувствительный неинвазивный инструмент для изучения поверхностных процессов мембран [1-3].

[1] Eremchev, M., Roesel, D., et al., *Biointerphases* 2023, 18, 0312202

[2] Roesel, D., Eremchev M., et al., *JACS* 2022, 144, 51, 23352-23357

[3] Pinot, M. et al., 2014, *Science* 345, 693-697

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ СТОКСА-ЭЙНШТЕЙНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ УГЛЕВОДОВ

Иванова М.И.¹, Дещеня В.И.^{1,2}, Кондратюк Н.Д.^{1,2,3}

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9.

2- Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

3- Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д.20

e-mail: ivanova.mi@phystech.edu

Изучение транспортных коэффициентов (диффузии и вязкости) водных растворов углеводов имеет практическое значение для ряда задач, в частности, для моделирования процессов течения флюидов в пористых средах, пищевой и фармацевтической промышленностей.

Уравнение Стокса-Эйнштейна (С-Э), связывающее коэффициенты диффузии и вязкости, является общепринятым инструментом для оценки диффузии через коэффициент вязкости:

$$D = \frac{k_B T}{BR_h \eta}.$$

Однако выполнимость данного уравнения для водных растворов требует тщательной проверки.

В нашей работе для исследования применимости уравнения С-Э используется метод молекулярной динамики. Моделирование проведено для водных растворов углеводов разных размеров: глюкозы, трегалозы и рафиназы. Используется потенциал межатомного взаимодействия OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC [1-2] в комбинации с водой TIP4P/2005. Такая модель ранее продемонстрировала воспроизводимость экспериментальных данных по диффузии и вязкости водного раствора сахарозы [3].

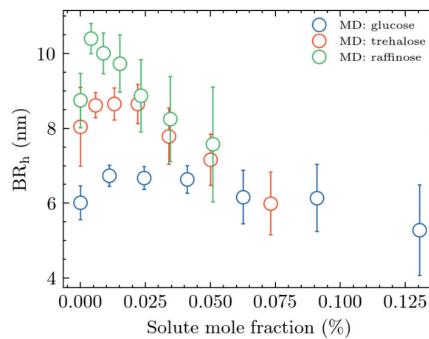


Рисунок 1. Слева: рассматриваемые молекулы углеводов, для которых проведены расчеты.

Справа: концентрационная зависимость гидродинамических радиусов молекул в водных растворах.

Прямым расчетом коэффициентов самодиффузии и вязкости растворителя показано, что уравнение С-Э не выполняется во всей изученной области концентраций. Выявлено систематическое отклонение: величина BR_h, оставаясь постоянной в области низких концентраций, уменьшается с ростом мольной доли растворенного вещества. Установлено, что точка отклонения от плато зависит от размера молекулы сахара: для более крупных молекул спад начинается при более низких концентрациях. Нарушение соотношения Стокса-Эйнштейна было ранее зафиксировано также в исследованиях водных растворов сахарозы [3].

*Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки и высшего образования
№075-03-2025-662 от 17.01.2025.*

- [1] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 118(45), 11225-11236, (1996).
- [2] Dodda L. S. et al. 1.14*CM1A-LBCC: localized bond-charge corrected CM1A charges for condensed-phase simulations, *The Journal of Physical Chemistry B*, 121(15), 3864-3870, (2017).
- [3] V.I. Deshenya, N.D. Kondratyuk, A.V. Larkin, G.E. Norman, Molecular dynamics study of sucrose aqueous solutions: From solution structure to transport coefficients, *Journal of Molecular Liquids*, 367, 120456, (2022).

МИКРОСКОПИЯ ГЕНЕРАЦИИ ВТОРОЙ ГАРМОНИКИ КАК ИНСТРУМЕНТ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ ВОДНЫХ ИНТЕРФЕЙСОВ

Ковалев И.А.^{1,2}, Еремчев М.Ю.²

1- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Москва, Россия

2- Троицкое обособленное подразделение физического института имени П. Н. Лебедева РАН,
Москва, Троицк, 108840 Россия

e-mail: ikovalev4248@yandex.ru

Современные исследования подчеркивают, что процессы на водных интерфейсах играют центральную роль как в живых системах, так и в технологических приложениях. На молекулярном уровне именно взаимодействие поверхностных групп с растворителем определяет зарядовое состояние, гидратацию и реакционную способность интерфейса. Так, динамика электрохимических процессов на липидных мембранах напрямую связана с регуляцией жизнедеятельности клеток, тогда как интерфейсы типа оксид–вода или силикат–вода оказывают ключевое влияние на глобальные биогеохимические циклы и лежат в основе таких процессов, как очистка воды, хранение и преобразование энергии, сельское хозяйство и утилизация отходов [1, 2]. Для изучения водных интерфейсов требуются методы способные избирательно регистрировать процессы на поверхности и отделять их от объемного вклада. Такая задача становится особенно актуальной в исследованиях при наличии потока, где интерфейс находится в неравновесном состоянии и проявляет собственную динамику.

В настоящей работе мы предлагаем новый подход, основанный на микроскопии генерации второй гармоники (ГВГ). Данный процесс запрещен в центросимметричных материалах, что делает его избирательно чувствительным к границам раздела сред, где центросимметрия нарушена за счет нескомпенсированных молекулярных взаимодействий и присутствия поверхностного потенциала (Рис. 1). Основной вклад в ГВГ контраст вносят молекулы воды вблизи поверхности, ориентированные за счет водородных связей, а также поверхностного потенциала. Такой подход позволяет неинвазивно регистрировать изменения поверхностного потенциала в реальном времени при динамическом изменении условий. В качестве демонстрации возможностей метода показано, что он чувствителен к проявлению зарядового гистерезиса на водном интерфейсе стекла при циклическом изменении pH, отражающего молекулярно-структурные перестройки на границе раздела стекло–вода.

Разработанный метод открывает новые перспективы для исследования неравновесной динамики водных интерфейсов и может найти применение в биофизике, микрофлюидике и смежных областях, где критично учитывать динамические поверхностные эффекты.

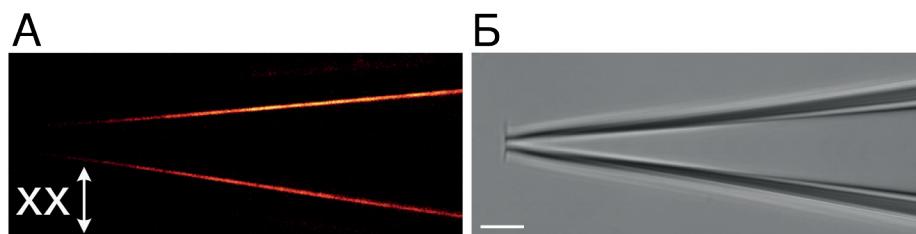


Рис. 1. Изображение стеклянной микропипетки в воде (А) в контрасте генерации второй гармоники и (Б) в светлопольном режиме. Стрелкой указано направление поляризации лазерного излучения. Шкала соответствует 10 мкм

[1] J. L. Banuelos, E. Borguet, G. E. Brown et al. Oxide– and Silicate–Water Interfaces and Their Roles in Technology and the Environment, Chemical Reviews, 123, 6413–6544, (2023).

[2] Gonella, G., Backus, E.H.G., Nagata, Y. et al. Water at charged interfaces. Nat Rev Chem, 5, 466–485 (2021).

ОСОБЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ОБРАЗЦОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКЕ, МЕТОДАМИ ЯМР-РЕЛАКСОМЕТРИИ И ДСК

Козаченко А.Э.

ООО «НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ»

e-mail: kozachenkoae@materiamedica.ru

Вода является одним из ключевых структурных компонентов природных и синтетических систем, обладает уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокой удельной теплоемкостью, способностью к образованию водородных связей и кластерных структур. Исследования водных растворов имеют большое значение в химии, фармакологии и материаловедении, поскольку изменения в структурной организации воды могут существенно повлиять на свойства растворенных веществ и эффективность различных биохимических процессов [1, 2].

Особый интерес представляет изучение фазовых переходов и динамических характеристик водных растворов, с использованием современных аналитических методов, таких как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и ЯМР-релаксометрия. Метод ДСК позволяет детально анализировать удельную теплоту плавления льда, лактозы, температуру и энталпию фазовых переходов, например, процесса кристаллизации водных и плавления лактозных образцов, что дает возможность лучше понять механизмы термической стабильности образцов [3, 4]. В свою очередь, метод ЯМР-релаксометрии дает представление о молекулярной динамике гетерогенной структуры воды и лактозы, скорости перераспределения энергии молекулы в окружающую среду (решетку) $1/T_1$ и внутри спиновой системы $1/T_2$ [5].

В настоящем исследовании методами ЯМР-релаксометрии (с рабочей частотой прибора 20 МГц) и ДСК были обнаружены индивидуальные наборы параметров как для водных образцов (время спин-спиновой релаксации T_2 , энталпии, температур начала, пика и конца плавления и кристаллизации льда), так и для лактозных образцов (время T_2 , суммарной энталпии, температур начала, пика и конца плавления для каждого экстремума кривой плавления лактозы). Все экспериментальные образцы (за исключением контролей – лактозы и воды интактных) были приготовлены с применением вибрационной обработки, описанной в статье [6]. Предполагается, что данное наблюдение тесно связано с различной подвижностью молекул воды в экспериментальных образцах. Таким образом, водные и лактозные образцы, подвергнутые специальной технологии вибрационной обработки [6], приобретают индивидуальные физико-химические свойства, которые можно детектировать в течение длительного времени с момента приготовления.

Согласно теории Соломона–Бломбергена [7], зависимость времени релаксации T_2 от времени корреляции молекул воды определяется их подвижностью в образцах. Эта подвижность, в свою очередь, зависит от вязкости, температуры, содержания газов в исследуемом образце и других факторов. Изменения времени корреляции могут отражать молекулярные и надмолекулярные перестройки в системе. Измерение и сопоставление зависимости T_2 от времени корреляции для различных образцов является предметом дальнейших исследований.

- [1] P. Ball, Water as an active constituent in cell biology, *Chemical reviews*, 108, 74-108, (2008).
- [2] G. O. Stepanov, N. V. Penkov, N. N. Rodionova, A. O. Petrova, A. E. Kozachenko, A. L. Kovalchuk, ..., A. V. Uvarov, The heterogeneity of aqueous solutions: the current situation in the context of experiment and theory, *Frontiers in Chemistry*, 12, 1456533, (2024).
- [3] C. A. Angell, F. Franks, *Water: A comprehensive treatise*, Plenum, New York, 7, 1, (1982).
- [4] А. В. Клинов, М. В. Федоров, А. В. Малыгин, Л.Р. Минибаева, Свойства водного раствора ионной жидкости [Emim][Cl] при нормальном давлении, *Журнал физической химии*, 88, 1499-1499, (2014).
- [5] C. Bonechi, G. Tamasi, A. Pardini, A. Donati, V. Volpi, G. Leone, C. Rossi, S. Ristori, Ordering effect of protein surfaces on water dynamics: NMR relaxation study, *Biophysical Chemistry*, 249, 106149, (2019).
- [6] A. Petrova, S. Tarasov, E. Gorbunov, G. Stepanov, O. Fartushnaya, E. Zubkov, ..., O. Epstein. Phenomenon of Post-Vibration Interactions, *Symmetry*, 16, 958, (2024).
- [7] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, Relaxation effects in nuclear magnetic resonance absorption, *Physical review*, 73, 679, (1948).

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДЫ, ОБРАБОТАННОЙ С ПОМОЩЬЮ ГЕЛИЕВОЙ ПРОМЫВКИ

Козлов В.А.^{1,2}, **Оронов М.В.**², **Бункин Н.Ф.**^{1,2}

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

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

Эффекты, которые могут оказывать различные растворенные, в том числе инертные газы на структуру молекулярного окружения растворителя (воды в данном случае), как правило, в литературе подробно не рассматриваются, поскольку считается, что плотность молекул растворенного газа существенно ниже плотности молекул самой воды. Действительно, для воды (плотность молекул $n_l = 3.3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$), находящейся в контакте с атмосферным воздухом, плотность молекул растворенного газа можно оценить как $n_g = L \cdot R$, где $L = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ – число Лошмидта, $R \sim 10^{-2}$ – постоянная растворимости (константа Генри). Таким образом, плотность молекул растворенного газа в воде на пять порядков меньше молекулярной плотности самой воды. Поэтому эффект растворенного газа на молекулярную структуру растворителя, казалось бы, должен быть ничтожно мал. Ранее нами было получено, что в жидкостях, насыщенных растворенным газом, возникает спонтанная нуклеация газовых нанопузырьков. Оказалось, что для газов с примерно одинаковыми растворимостями нуклеация нанопузырьков наиболее эффективно протекает для таких газов, у которых более высокая электронная поляризуемость. Однако, среди прочих газов существует один газ, который выделен именно в контексте взаимодействия с молекулярным окружением растворителя. Этим газом является гелий. Действительно, гелий – химически инертный газ, который среди элементов таблицы Менделеева имеет самый высокий потенциал ионизации и самую низкую электронную поляризуемость. Поэтому в объеме воды, обработанной по технологии гелиевой промывки, нанопузырьки не образуются. В данной работе в экспериментах по динамическому светорассеянию, фазовой микроскопии, кондуктометрии и спектрофотометрии изучены свойства воды, свободной от нанопузырьковой фазы.

ШИРОКИЙ ДИАПАЗОН СОБСТВЕННЫХ ЧАСТОТ ДЛЯ ПОЛОСЫ КОЛЕБАНИЙ ВОДЫ 184 см^{-1} , ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА, И ОБНАРУЖЕНИЕ В НЕМ СТРУКТУРНОЙ ОСОБЕННОСТИ С ЭКСПОНЕНЦИАЛЬНЫМ ПАДЕНИЕМ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ СОБСТВЕННОЙ ЧАСТОТЫ

Крайский А.В.

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва Ленинский просп. 53, Россия

e-mail: kraitskav@lebedev.ru, kraitskav2@gmail.com

Продолжены исследования особенностей полосы собственных частот (СЧ) межмолекулярных колебаний воды при растяжении водородной связи 184 см^{-1} , полученных с помощью КРС [1-4]. Метод определения СЧ подробно представлен в [1,2,5-7]. Диапазон полосы СЧ частот составил $169 \text{ см}^{-1} - 208 \text{ см}^{-1}$. В работе рассматривался набор 65 спектральных точек КРС воды [3] (точки, характеризующие полученные в эксперименте положения максимума соответствующего лоренциана и его ширину в координатах квадрат ширины – квадрат частоты). Значения СЧ определялись при разбиении этих точек на группы, примыкающие к аппроксимирующему прямым линиям в этих спектральных координатах [1-7]. Разбиение осуществлялось с помощью разработанного нами алгоритма [2-4]. Качество прилегания точек к прямой линии определялось шириной, содержащей точки полосы, и плотностью точек на единичный спектральный интервал (отношение числа точек в группе на ширину этой полосы). Этую величину мы называем плотностью состояний. Изменение параметров алгоритма давало возможность отфильтровывать точки с высокими плотностями при различных распределениях ближайшего окружения соседних точек.

В картине распределения полученных так плотностей состояний от значения СЧ на фоне относительно равномерного распределения большого числа точек с низкой плотностью состояния, с помощью фильтрации при варьировании параметров алгоритма, среди отфильтрованного массива точек четко выделяется группа из 11 точек с высокой плотностью, статистически отличающихся от основного массива. Для этой группы было обнаружено обусловленное изменением ширины полосы экспоненциальное падение плотности состояний при увеличении собственной частоты. Падение составляет почти 2 порядка при переходе от низкой частоты диапазона к высокой. В свою очередь эти точки можно разбить на 4 статистически независимые группы.

Выявленное в воде такое поведение плотности точек с изменением СЧ дает дополнительные аргументы для предположения о том, что это является следствием существования в воде каких-то структур [3-4].

[1] А.В. Крайский и А.А. Крайский. О широком диапазоне собственных частот определенном в полосе колебаний воды 183 см^{-1} из спектральных параметров комбинационного рассеяния воды и слабых растворов. 5-я Всероссийская конференция «ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ», с.73, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова 21-23 ноября 2022 г., Москва, Россия.

[2] А.В.Крайский. Некоторые свойства собственных частот, полученных в широком диапазоне для полосы колебаний воды 183 см^{-1} из спектральных параметров комбинационного рассеяния воды. Сб. тезисов докладов 6-ой Всероссийской конференции «ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ», с.110, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова 13-15 ноября 2023 г., Москва, Россия.

[3] Крайский А.В., Крайский А.А. Определение широкого диапазона спектра собственных частот полосы межмолекулярных колебаний воды 184 см^{-1} и некоторые свойства этих частот. Оптика и спектроскопия, 2024, том 132, вып. 10. с. 1019-1030. DOI: 10.61011/OS.2024.10.59415.7005-24

[4] А.В.Крайский. Характерные особенности широкого набора собственных частот, полученных с помощью комбинационного рассеяния, для полосы колебаний воды 184 см^{-1} в сопоставлении с такими же свойствами для модельных наборов

Сб. тезисов 7-ой Всероссийской конференции «ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ», с.47, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова 18-20 ноября 2024 г.,Москва, Россия.DOI: 10.24412/cl-35040-2025-47-47 Тезисы конференции размещены на сайте конференции <https://physwatsol.ru/>

[5] А.В. Крайский и Н.Н. Мельник, Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света в воде и слабых водных растворах. пространственная неоднородность в растворе перекиси водорода, Биофизика, т.57, №6, с.965–972, (2012).

[6] А.В. Крайский и 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, т.124, №5, с.628634 (2018).

[7] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник и А.А.Крайский, Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, т.128, №2, с.195203, (2020).

ПРИМЕНЕНИЕ ДВУХЧАСТОТНОЙ МЕТОДИКИ Z-СКАНИРОВАНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПАРАМЕТРОВ ЛАЗЕРНОГО ПРОБОЯ В ВОДЕ

Лихачев И.Г., Красовский В.И., Апресян Л.А., Кравченко Я.В., Пустовой В.И.

ФБГУН Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, г.Москва

Оптический пробой в воде под действием лазерного излучения с длиной волн от 0.5 до 1.5 мкм связывают с различными механизмами, среди которых можно выделить тепловое возбуждение [1], многофотонную ионизацию [2] и наличие в воде затравочных твердых частиц [3] или бабистонных кластеров [2], от концентрации которых зависит порог оптического пробоя. Тепловое и многофотонное возбуждение являются нелинейными процессами и для их исследования могут использоваться методы исследования, применяемые в нелинейной оптике [4].

В данной работе геометрия двухчастотного Z-сканирования использовалась для исследования процесса пробоя в жидкости [5]. Методика двухчастотного Z-сканирования обеспечивает измерения невырожденного поглощения и преломления среды на частоте зондирующего пучка с частотой 2ω благодаря наличию пучка накачки на частоте ω с перпендикулярной поляризацией. Он позволяет расширить метод Z-сканирования до области сильного поглощения и рассеяния, включая область лазерного пробоя и позволяет проводить измерения с временным разрешением за счет введения временной задержки между двумя падающими лучами.

В работе использовался Nd лазер с полупроводниковой накачкой DTL329QT в режиме модуляции добротности, с длительностью импульса 7 нс, средней мощностью в основной гармонике 2 Вт на длинах волн 1.051 и 0.52 мкм. Характерные зависимости Z-сканирования с открытой и закрытой апертурой представлены на Рис.1.

Моделирование результатов измерений позволило определить вклады теплового и электронного механизмов в оптическую нелинейность и определить пороги образования пузырьков пара и образования плазмы.

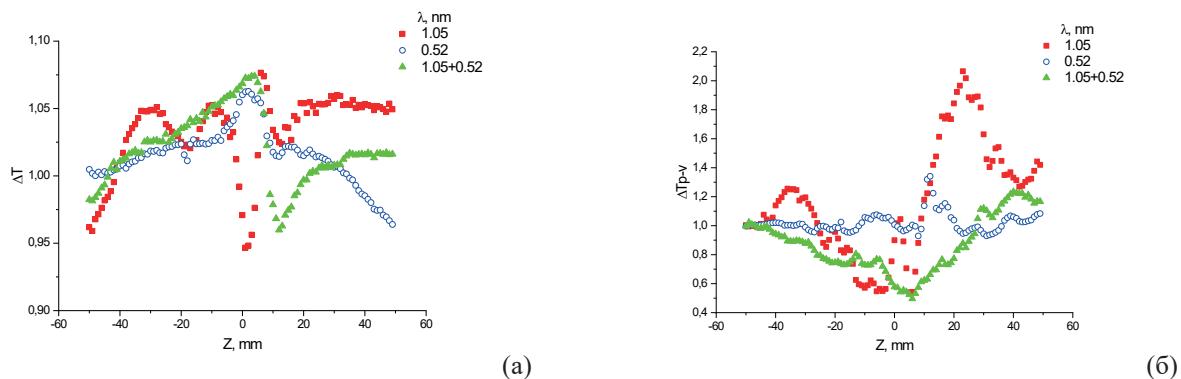


Рис.1. Характерные зависимости Z-сканирования с открытой (а) и закрытой апертурой (б).

- [1] P.K. Kennedy, D.X. Hammer., B.A Rockwell, Laser-induced breakdown in aqueous media // Prog. Quantum Electron., 1997, 21, 155.
- [2] В.А.Бабенко, Н.Ф.Бункин, Н.В.Суязов, А.А.Сычев Многофотонный оптический пробой в воде в поле пикосекундных лазерных импульсов // Квантовая электроника, 2009, 39(10) 928-932.
- [3] Лямшев Л.М. Оптико-акустические источники звука // УФН, 1981, 135, 637.
- [4] S. Perumbilavil, C. S.Sandeep, M.Matham,Unconventional z-scan signatures in water arising from the interplay of repetition rate dependent electronic and thermal nonlinearities, Journal of Molecular Liquids, 2025, V.425, 127181.
- [5] H. Ma and Cid B. de Arau'jo, Two-color Z-scan technique with enhanced sensitivity, Appl. Phys. Lett., 1995., V. 66, No. 13, 1581-1583.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Масальский Н.В.

Федеральное государственное автономное учреждение
 «Федеральный научный центр Научно-исследовательский институт системных исследований
 Национального исследовательского центра
 «Курчатовский институт», Нахимовский просп., 36, Москва, Россия

e-mail: volkov@niisi.ras.ru

Обсуждается метод исследования активности ионов водорода в электролитах с чувствительность выше предела Нернста. Чувствительный элемент для pH-зондирования выполнен на основе комплементарной пары кремниевых ленточных полевых ионно-чувствительных транзисторов n- и p-типов (рис 1а). Вольт-амперные характеристики комплементарных транзисторов численно оптимизируются с помощью 3D моделирования, выполняемого посредством системы приборно-технологического моделирования TCAD Sentaurus с использованием Sentaurus Devicee.2010.12. Стратегия оптимизации - определение диапазонов размеров чувствительной области каждого ионно-чувствительного транзистора, где его чувствительность по току постоянна при наибольшем числе отсчетов (один отсчет эквивалентен одному уровню pH). Для экспериментальных исследований выбран прототип комплементарной пары с размерами чувствительной области одинаковой для обоих транзисторов: длиной 1452 нм, шириной 184 нм и высотой 38,5 нм, который имеет одинаковую чувствительность диапазоне от 3 до 12 pH. Проведена экспериментальная апробация, подтверждающая практическую применимость метода pH-метрии электролитов на основе комплементарной схемы ионно-чувствительных транзисторов. Экспериментальный образец выявил чувствительность выше предела Нернста на 25% в диапазоне pH от 3 до 12 при напряжении питания 1.2 В (рис. 1б). При подаче на вход треугольных импульсов с амплитудой 2.4 В и длительностью 96 мс длительность выходных импульсов линейно уменьшается с ростом pH (рис. 1с). Сенсорные характеристики данной конструкции практически линейны в исследуемом диапазоне pH. Ток утечки и энергопотребление низкие. Рассмотренная методология открывает эффективный подход к масштабированию pH сенсора, обеспечивая при этом высокое разрешение. Учитывая нано-размеры таких чувствительных элементов и их совместимость с КМОП-технологиями, подобные преобразующие ячейки могут быть основой дальнейшей микроминиатюризации интегральных датчиков и микросистем для анализа химического состава жидкостей.

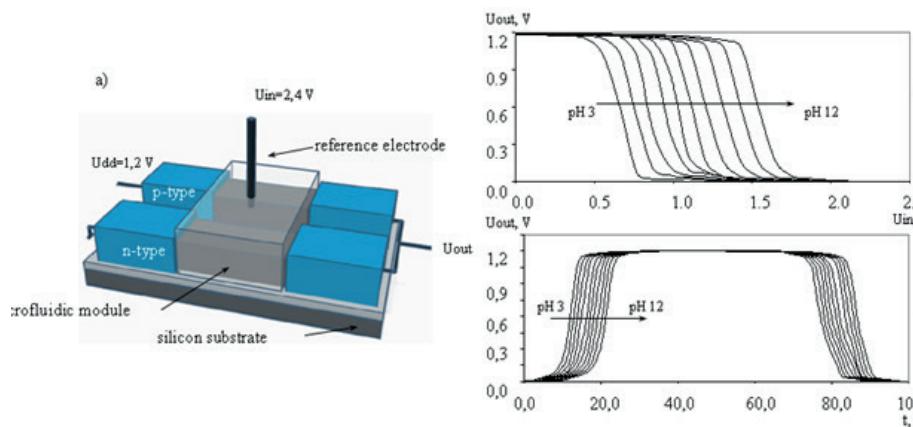


Рис. 1. pH-сенсора на основе комплементарной пары кремниевых ленточных полевых ионно-чувствительных транзисторов, где а) - внешний вид (эскиз) pH-сенсора, б) передаточная характеристика, с) временной отклик сенсора для треугольного входного импульса с амплитудой 2.4 В и длительностью 96 мс

ДИНАМИКА ПВП-ГИДРОГЕЛЕЙ И ЕЁ ПОВЕДЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ

Кириченко М.Н.¹, Легонькова О.А.², Махамадиев М.Т.¹, Чайков Л.Л.¹

1- Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Россия, Москва, Лениенский проспект, 53.

2- Национальный медицинский исследовательский центр хирургии имени А.В. Вишневского,
117997, Россия, Москва

e-mail: muhriddin.mahamadiyev@gmail.com, chaykovll@lebedev.ru

Методом ДРС исследовалась динамика поливинилпирролидоновых (ПВП) гидрогелей и её поведение во времени, прошедшем после разбавления 15%-ного геля до концентрации ПВП 2%. Измерялись автокорреляционные функции (АКФ) интенсивности I рассеянного света:

$$G_I(\tau) = \langle I(t)I(t+\tau) \rangle = I^2(1 + A|g_E(\tau)|^2), g_E(\tau) = \langle E(t)E^*(t+\tau) \rangle / \langle I \rangle = \mathcal{F}\{S(\omega)\}, \quad (1)$$

где $S(\omega)$ - спектр мощности рассеянного света. Считается [1, 2], что при малых она имеет вид:

$$g_I(\tau) = \frac{G_I(\tau)}{\langle I \rangle^2} = 1 + \exp(-2\Gamma\tau) \text{ где } \Gamma = Dq^2, D = (K + \frac{4}{3}\mu)/\zeta \neq \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (2)$$

где K и μ – объёмный и сдвиговый модули упругости, ζ – вязкий параметр. К размерам частиц отношения не имеет. Считалось также, что в момент гелеобразования (начала роста интенсивности рассеяния) в АКФ появляется степенная составляющая:

$$g_I(\tau) = G_I(\tau)/I^2 = 1 + A[\exp(-2\Gamma\tau) + (1 - C)(1 + \tau/\tau')^{-\varphi}]^2, \quad (3)$$

а затем АКФ превращается в набор экспонент.

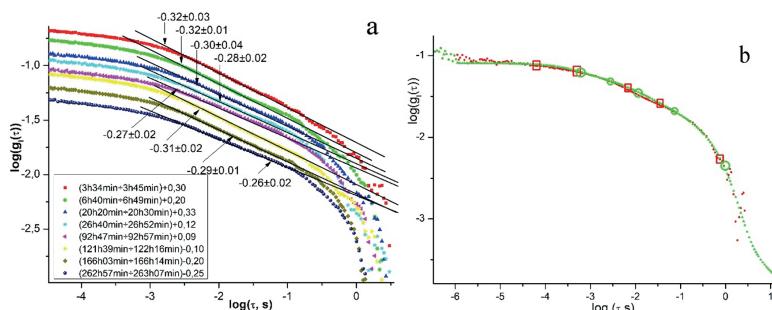


Рис.1. а: АКФ, измеренные под углом 90°. Кривые сдвинуты по вертикали для удобства. Время после разбавления и сдвиг указаны на рисунке. б: АКФ, полученная через 263 часа после разведения геля (красная) и модель (зелёная). Квадраты и круги – времена экспоненциальной релаксации, полученные программой DynaLS для АКФ и модели, соответственно. Второе, третье и четвёртое времена в модель не закладывались, они возникли вместо степенной составляющей.

Измеренные под углом 90° в разное время после разбавления АКФ приведены на рис. 1а.

Из рис. 1а видно, что на графиках АКФ степенная составляющая (т.е. отрезок прямой в двойном логарифмическом масштабе) сохраняется всё время существования геля, а также что имеется характерное время релаксации порядка 1 секунды. При аппроксимации и моделировании АКФ оказалось, что формула (3) плохо описывает полученные АКФ, а величина φ близка к наклону кривой, а не к половине его, как следует из (3). Последнее обусловлено тем, что в рассеянном геле света присутствует большая доля света, рассеянного медленно меняющей свою структуру решёткой молекул геля, играющей роль гетеродина. Тогда АКФ интенсивности уже не описывается формулами (1)-(3), а приобретает вид:

$$g_I(\tau) = 1 + A_e \exp(-2\Gamma\tau) + A_p (1 + \tau/\tau')^{-\varphi} + A_{2p} (1 + \tau/\tau')^{-2\varphi} + A_R \exp(-\tau/\tau_R) \quad (4)$$

Аппроксимация показала, что, хотя A_{2p} больше A_p , φ близко к наклону на графике, а $\tau' < 1/2\Gamma$.

Обработка модельной функции программой разделения на экспоненты DynaLS показала, вместо степенной составляющей, появление трёх времён релаксации, не заложенных в модель (рис. 1б).

[1] M. Shibayama. Universality and Specificity of Polymer Gels Viewed by Scattering Methods. Bull. Chem. Soc. Jpn. 79, No. 12, 1799–1819 (2006).

[2] T. Kureha, K. Hayashi, M. Ohira, X. Li, and M. Shibayama. Dynamic Fluctuations of Thermoresponsive Poly (oligo-ethylene glycol methyl ether methacrylate)-Based Hydrogels Investigated by Dynamic Light Scattering. Macromolecules, 51, 8932-8939, (2018).

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СОСТОЯНИЯ ВОДЫ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ КОСМОГЕОФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Мойса С.С., [Цетлин В.В.], Лишневский А.Э.

ГНЦ РФ - ИМБП РАН, Россия, Москва,

e-mail: butalana07@list.ru

Исследования посвящены изучению безреагентной активации воды, главным образом, усилинию химической активности молекул воды под воздействием космогеофизических факторов. В модельных экспериментах на модельной системе – воде высокой очистки изучали влияние характерных для космического полета малых доз (<10 сГр) ионизирующего излучения (ИИ, 20 мин), электромагнитного излучения (ЭМИ, 10 мин, 2 МГц, амплитуда 5 В/м, мощность 30 мкВт, фон – 4 мкВт) и гипогеомагнитного поля (ГГМП, ~1 мкТл, 7 сут) на физико-химические свойства (ОВП и рН). Помимо того, исследовали влияние на воду сочетанного с ГГМП действия изучаемых источников ИИ и ЭМИ. Радиационная обработка воды проводилась под действием α – частиц (^{239}Pu), активность $3,8 \times 10^4$ Бк ; β – частиц (^{90}Sr), активность $3,7 \times 10^5$ Бк и γ -квантов (^{137}Cs), активность $1,6 \times 10^5$ Бк. Природный радиационный фон во время проведения опытов составлял 10-11 мкР/час. Действию каждого вида частиц подвергалась открытая поверхность воды в отдельно расположенных химических стаканах (200 мл) при комнатной температуре 22-24⁰С. Источник излучения располагали на стакане вплотную к поверхности воды (но без прямого соприкосновения с поверхностью воды). Все исследования проведены на воде высокой очистки (деионизованная с исх. уд. проводимостью 0,3 мкСм/см²), с этой целью дистиллированную воду подвергали многоступенчатой очистке методом ионообмена на установке ООО «Гидротех», Москва. Показано, что малые дозы ИИ изменяли окислительно-восстановительные свойства воды в зависимости от вида и поглощенной дозы источника радиации. При воздействии ИИ на воду активируются окислительно-восстановительные процессы, что приводит к повышению ОВП и концентрации АФК. При воздействии каждого из исследуемых источников радиации установлено повышение величины ОВП и снижение величины рН по сравнению с исходным уровнем, что свидетельствует о повышении окислительных свойств воды. Максимальное повышение величины ОВП на 148% и минимальное снижение величины рН воды только на 3% отмечалось под влиянием β -источника. Максимальное снижение величины рН на 60% наблюдалось под влиянием γ -квантов. Воздействие ГГМП, создаваемого в гипомагнитной камере (цилиндрический стакан, стенки и дно которого изготовлены из листового пермалюя, толщина боковой стенки и дна – 6 мм, L= 97 мм, d=64 мм) также повышали окислительные свойства воды. При этом геомагнитное поле составляло 45 мкТл. Аналогичные данные получены и при действии на воду ЭМИ. При сочетанном действии ГГМП и ИИ в малых дозах вода меняет свои окислительно-восстановительные свойства также в зависимости от вида и поглощенной дозы источника радиации. В наших исследованиях в условиях ГГМП α -облучение усиливало, бета-частицы и ЭМИ уменьшали окислительные свойства, а γ -облучение – повышали восстановительные свойства воды. Таким образом, можно заключить, все исследуемые факторы приводили к *ацидификации* воды (снижение рН и увеличение ОВП), повышению АФК и *окислительных свойств*, т.е. в водной среде индуцировали *оксидативный стресс*. ГГМП способно модулировать влияние этих факторов на воду. Допустимо считать, что под влиянием космогеофизических факторов аналогичные изменения происходят и во внутренней среде живых организмов, основу которых составляет вода, что свидетельствует о развитии в организме оксидативного стресса.

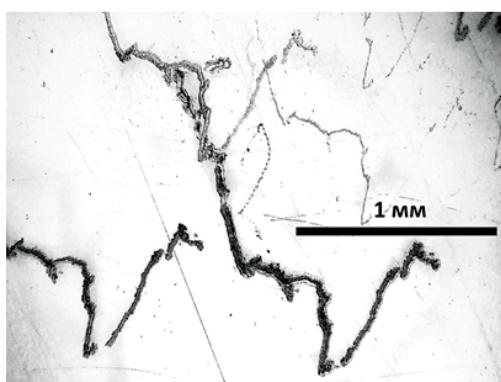
СИММЕТРИЧНЫЕ СЛЕДЫ ЧАСТИЦ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ТОКА ЧЕРЕЗ ВОДНЫЙ РАСТВОР ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ

Никитин А.И., Никигин В.А., Величко А.М., Никитина Т.Ф.

Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе,
Федеральный научно-исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, РАН.
Москва, 119334, Ленинский пр., корп. 2

e-mail: anikitin1938@gmail.com

На рисунке показаны следы частиц, появившиеся на поверхности DVD диска при электрическом разряде в электролите. Анодом служила стальная игла, кончик которой был опущен в жидкость на глубину 2 мм. Напряжение между электродами было 1.7 кВ, длительность импульса – 15 мс. Детектор находился на расстоянии 1 м от зоны разряда. Предположим, что частица, оставившая след, представляет собой многозарядный водный кластер (миниатюрную шаровую молнию) [1]. На поверхности сферической полости радиусом r находится n ионов с суммарным зарядом Q . Полость окружена сферической оболочкой из поляризованных молекул воды толщиной a .



При некотором значении a сила притяжения водных диполей к центру кластера компенсирует силу кулоновского расталкивания ионов. Найдём связь между зарядом Q и радиусом $R = r + a$ такого кластера. На поверхности сферы радиусом r находится $n = Q/1.6 \cdot 10^{19}$ ионов. Будем считать ион шариком диаметром $4 \cdot 10^{-10}$ м, занимающим на поверхности сферы площадь $s_i = 16 \cdot 10^{-20}$ м². Отсюда получаем $r^2 = n \cdot s_i / 4\pi = 0.07962 \cdot Q$ ($r = 0.282166 \cdot Q^{1/2}$). Ионы растягивают оболочку с силой $F_Q = Q^2/8\pi\epsilon_0 r^2 = 5.647 \cdot 10^{10} Q$ Н. На поверхности сферы радиуса r можно уложить слой из n молекул воды (шариков диаметром $4 \cdot 10^{-10}$ м). Этот слой будет сжимать оболочку с силой $F_{lw} = p_w \cdot n \cdot \text{grad}(Q/4\pi\epsilon r^2) = p_w Q \cdot n / 2\pi\epsilon_0 r^3 = 31.6566 \cdot Q^{1/2}$ Н. Здесь $p_w = 6.327 \cdot 10^{-30}$ Кл·м – дипольный момент молекулы воды. Сила F_Q больше силы F_{lw} в $N = 1.783829 \cdot 10^9 Q^{1/2}$ раз. Преодолеть силу F_Q может оболочка из N слоёв молекул воды. Её толщина $a = N \cdot (4 \cdot 10^{-10}$ м) = $0.71353 \cdot Q^{1/2}$ м. Радиус многозарядного кластера $R = r + a = (0.282166 + 0.71353) \cdot Q^{1/2} = 0.995698 \cdot Q^{1/2}$ ($R^2 = 0.991414 \cdot Q$). С достаточной точностью можно считать, что отношение $Q/R^2 = 1$ Кл/м².

При движении кластера в воздухе на него действуют две силы: сила $F_E = EQ$, пропорциональная напряжённости E электрического поля, и сила трения $F_f = (\pi C_D \rho_a R^2 v^2)/2$ (здесь C_D – коэффициент трения, ρ_a – плотность воздуха, а v – скорость). При равенстве этих сил кластер движется с постоянной скоростью $v = (2QE/\pi C_D \rho_a R^2)^{1/2}$. В электрическом поле кластеры с одинаковым значением отношения Q/R^2 движутся с одинаковой скоростью. Это объясняет появление абсолютно идентичных следов, оставленных кластерами с разной величиной заряда и, значит, разным запасом энергии. Полученный результат можно считать доказательством существования нового вида заряженных аэрозольных частиц – многозарядных водных кластеров.

[1] А.И. Никигин. Моя шаровая молния. М.: Наука. 2022.

АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ЛЬДА И ГИДРАТОВ НА ГИДРОФОБНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Новиков А., Тоузаков Ф.С., Диаките Д.А., Копицын Д.С.

Губкинский университет,
Россия, Москва, Ленинский проспект, дом 65 корпус 1

e-mail: novikov.a@gubkin.ru

Образование твёрдых фаз (льда, газовых гидратов, других клатратных гидратов) из водных растворов представляет собой серьёзную проблему во многих отраслях техники (добычи нефти и газа, авиации, эксплуатации морских сооружений). Острота этой проблемы во многом определяется адгезионной прочностью льда или гидратов на поверхности конструкций. Традиционным средством борьбы с обледенением и гидратообразованием является обработка растворами спиртов для снижения активности воды, однако это приводит к высоким затратам. Гидрофобные покрытия перспективны для снижения адгезии льда и газовых гидратов, однако они могут существенно изменять свои свойства после многократного замораживания/размораживания [1]. Многие методы оценки адгезионной прочности не позволяют получать воспроизводимые результаты из-за различий в геометрии испытуемых образцов и из-за неравномерного распределения нагрузки при сдвиговых испытаниях [2]. Поэтому мы оценивали адгезионную прочность как предельную прочность на отрыв льда от поверхности образца. На рисунке 1 показаны зависимости адгезионной прочности льда от температуры для образцов «304» (нерж. сталь), « SiO_2 » (нерж. сталь с покрытием из микросфер диоксида кремния), «C16» (нерж. сталь с покрытием из микросфер диоксида кремния с привитыми гексадецильными группами). Адгезионная прочность изменяется как «304» < « SiO_2 » < «C16», что связано с увеличением шероховатости поверхности и, соответственно, площади контакта подложки со льдом. Линейность сохраняется даже после порога перехода в режим когезионного разрушения, наблюдаемого при использовании других методов оценки адгезионной прочности [3]. Также было обнаружено, что адгезионная прочность гидрата тетрагидрофурана (структуры sII) значительно превышает таковую для льда. Это свидетельствует о более высокой адгезии газовых гидратов структуры sII к поверхностям нефтедобывающего и газотранспортного оборудования и обуславливает актуальность дальнейших исследований адгезионной прочности льда и гидратов. Исследование выполнено при поддержке

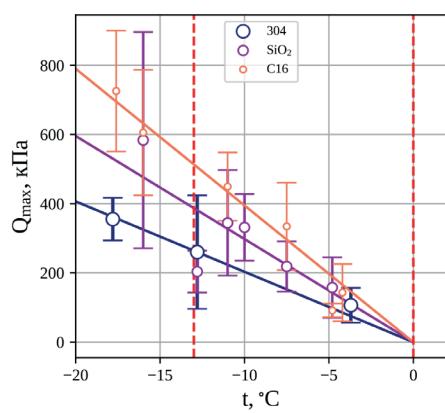


Рисунок 1 – Предельная прочность на отрыв льда от исследуемых образцов как функция температуры (круги с отрезками – среднее±СКО, $n \geq 7$, сплошные линии – линейная аппроксимация $Q_{\max} = a \cdot t$, штриховые линии показывают температуру плавления льда и температуру перехода в режим когезионного разрушения льда)

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
(государственное задание; проект FSZE-2023-0005).

- [1] Nistal A., Sierra-Martín B., Fernández-Barbero A. On the Durability of Icophobic Coatings: A Review. Materials. T. 17, C. 235 (2024).
- [2] Rønneberg S., He J., Zhang Z. The need for standards in low ice adhesion surface research: a critical review. J. Adhes. Sci. Technol. T. 34, C. 319–347 (2020).
- [3] Guerin F. et al. Analytical model based on experimental data of centrifuge ice adhesion tests with different substrates. Cold Reg. Sci. Technol. T. 121. C. 93–99 (2016).

ДИНАМИКА СЛОЯ ВОДЫ ПОВЫШЕННОЙ АДГЕЗИИ У ПОВЕРХНОСТИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Першин С.М.¹, Артёмова Д.Г.¹, Степанов Е.В.^{1,2}, Кацнельсон Б.Г.³

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

²Российский университет дружбы народов, Москва, ул. Орджоникидзе, 2

³Университет г. Хайфа, Израиль

e-mail: pershin@kapella.gpi.ru

Известно, что физика слоя воды у поверхности отличается от объёмной воды кардинальным нарушением симметрии при формировании водородо-связанных структур, которые индуцируют локальные поля от поверхности в слой. Ряд ключевых экспериментов [1-4] показал, что энергетически выгодным является формирование структуры гексагонального льда I_h , которая проявляется в доминировании компоненты льда 3200 см⁻¹ в огибающей OH полосы [1-3], а также в индикации периода структуры льда I_h иглой кантилевера в слое воды на твёрдой поверхности [4]. Более того, параметр порядка в воде у поверхности выше, чем в квазижидком слое на поверхности монокристалла льда I_h [3], что проявляется в выталкивании микросфер от контактной границы воды [5]. Для изучения физики и динамики формирования структур в слое воды у поверхности мы применили метод высоты мениска в капилляре, который ранее [6] показал высокую чувствительность к увеличению адгезии воды после кавитационной обработки. Мы использовали тонкие стеклянные капилляры с внутренним диаметром 450 мкм. Аккуратный скол неровных торцов капилляров под 90° снизил разброс высоты подъёма мениска до ~0.1 мм. После сортировки капилляров по группам с одинаковой высотой подъёма мениска из-за технологического разброса внутреннего диаметра мы проводили измерения одновременно на 4 капиллярах, установленных с интервалом 10 мм с погружением или касанием поверхности. Обнаружено устойчивое увеличение высоты мениска (до 51-53 мм) дистиллированной воды при касании поверхности, тогда как высота мениска пробы с глубины ~5-10 мм составляла (42-44 мм). Впервые в многочасовых измерениях была выявлена динамика фракционирования воды и формирования слоя другой воды со спонтанным повышением адгезии, о чём свидетельствует рост высоты мениска. Многократные измерения интервала подъёма мениска воды при комнатной температуре от начала наполнения кюветы (42 мм) до максимальной высоты (53 мм) показали величину 240 ± 10 минут с ростом слоя до 3 мм (Рис.1). Обнаруженное отличие динамики спонтанного разделения воды на две фракции [7] от классической (пунктир) обсуждается.

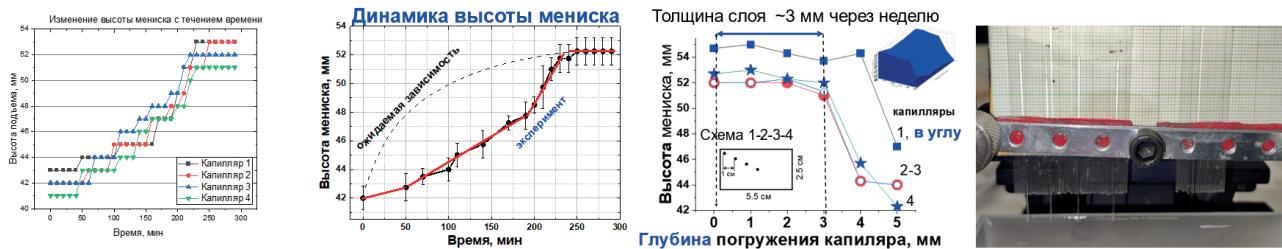


Рис.1. Динамика подъёма мениска воды поверхностного слоя в стеклянном капилляре $D = 450$ мкм

Данные исследования проводились в рамках проекта РНФ 23-42-10019

- [1] Q. Du, Eric Freysz, Y. Shen, Sciences, (1994)
- [2] Hiroharu Yui, et.al., Spectroscopic analysis of total-internal-reflection stimulated Raman scattering from the air/water interface under the strong focusing condition, Chem. Phys. Lett. 360, 53–58 (2002)
- [3] X. Wei, P.B. Miranda, and Y.R. Shen, Surface Vibrational Spectroscopic Study of Surface Melting of Ice, Phys. Rev. Lett., V. 86 (19), 1554 (2001)
- [4] K.B. Jinesh and J.W.M. Frenken, Experimental Evidence for Ice Formation at Room Temperature, Phys. Rev. Lett., **101**, 036101(4) (2008)
- [5] J. Zheng and Gerald H. Pollack, Phys. Rev. E **68**, 031408, (2003)
- [6] S. Kernbach, S. Pershin, Dynamics of capillary effects in spin conversion of water isomers, arXiv:2302.03753v1 (28 Dec 2022)
- [7] S. Pershin, Two Liquid Water, Physics of Wave Phenomena, 2005, v.13(4), p.192-208

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МОНОГИДРАТА ЛАКТОЗЫ НА ТОЛЩИНУ ЕЁ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ НА ОСНОВЕ АНАЛИЗА ДАННЫХ ТГЦ-СПЕКТРОСКОПИИ

Слатинская О.В.¹, **Князькова А.И.**², **Снегерев М.С.**³, **Кистенев Ю.В.**^{2,3}

1- ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг», Москва, 129272, ул. Трифоновская 47

2- Институт оптики атмосферы им. В. Е. Зуева СО РАН, 634055, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1.

3- Национальный исследовательский Томский государственный университет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

e-mail: SlatinskayaOV@materiamedica.ru

Моногидрат лактозы, широко применяют в таблетировании как вспомогательное вещество. Известно, что при контакте с водой, происходит образование гидратной оболочки на поверхности лактозы, которая определяет скорость растворения и высвобождения лекарственного вещества. Гидратная оболочка состоит из слоёв связанной воды, формирующихся за счёт водородных связей с полярными группами лактозы, и её толщина напрямую влияет на физико-химические свойства раствора. Толщину этой оболочки можно количественно оценить по концентрации, при которой вся вода в растворе становится связанный – что особенно важно для прогнозирования поведения препарата в организме.

Известно, что технологическая обработка воды, включая многократные разведения с внешним физическим воздействием (вибрация), изменяет структуру водородных связей воды, а использование такой воды в качестве растворителя, например, лактозы может оказывать влияние на толщину гидратной оболочки растворяющего вещества. Метод терагерцовой ТГц спектроскопии позволяет измерять изменения водородных связей не только в первом, но и в последующих гидратных слоях, что делает её уникальным инструментом для таких исследований. В работе, нами продемонстрировано влияние растворителей, прошедших описанную выше технологическую обработку (ТО), на формирование гидратной оболочки вокруг молекул моногидрата лактозы.

Показана зависимость между концентрацией лактозы в водных растворах и толщиной её гидратной оболочки при использовании трёх типов растворителей: очищенной воды (контроль), ТО воды и ТО антител к интерферону-гамма (ТО АТ к ИФН γ).

Установлено, что растворитель ТО АТ к ИФН γ обеспечивает более эффективное растворение моногидрата лактозы – при одинаковом объёме в нём растворяется большее количество молекул по сравнению с ТО водой и обычной очищенной водой. Это свидетельствует о модифицирующем влиянии специфической обработки растворителя на гидратационные свойства лактозы. Результаты подтверждают потенциал ТГц-спектроскопии для количественного анализа сolvатационных эффектов в сложных водных системах.

ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД «ХАОС–ПОРЯДОК» В ВОДЕ ПРИ Т~ 300 К: КОНКУРЕНЦИЯ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ И БРОУНОВСКОГО ДВИЖЕНИЯ

Смерчанский П.С.^{1,2}, Гришин М.Я.¹, Першин С.М.¹

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук,
119991, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38

2- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
109028, г. Москва, Мясницкая улица, д. 20

e-mail: pavelsmerchanskiy@gmail.com

Известно, что оптический пробой в слое у поверхности воды в поле наносекундных [1] и пикосекундных (532 нм) импульсов [2] снижает порог вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР) в воде из-за свободных электронов (по интерпретации авторов). Пробой модифицирует структуру водородосвязанных комплексов до структуры льда с характеристической полосой ~3200 см⁻¹ в огибающей OH полосы. Мы с помощью спонтанного КР (532 нм 100 микроДж, 7 нс) впервые без оптического пробоя, насколько нам известно, обнаружили сдвиг центра OH полосы КР в слое у поверхности в сторону компоненты льда ~3200 см⁻¹. Этот результат коррелирует с формированием льдоподобных структур гидратных слоёв наночастиц в воде обнаруженных нами недавно [3]. Существенно, выявлена динамика фазового перехода формирования структур льда в слое толщиной до 1 мм за время 150 минут после наполнения кюветы водой.

[1] Zh. Men, Opt.Lett. (2015).

[2] H. Yui, Chem. Phys. Lett. (2002).

[3] С.Першин, А. Бункин и др., Письма в ЖЭТФ (2025).

РАДИОИЗЛУЧЕНИЕ ГРАДУАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ МОДУЛИРУЕТСЯ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

Степанов Г.О.¹, Родионова Н.Н.¹, Петрова А.О.¹, Новиков В.В.², Яблокова Е.В.²

¹ ООО НПФ «МАТЕРИА МЕДИКА ХОЛДИНГ»

² ПНЦБИ «Институт биофизики клетки» РАН

e-mail: StepanovGO@materiamedica.ru

Применение градуальной технологии подразумевает выполнение ряда последовательных разведений растворов, сопряженных с вибрационной обработкой. Полученные в результате образцы называются градуированными растворами (ГР). Теоретически рассчитано и экспериментально подтверждено, что вибрационная обработка стимулирует появление ГГц-излучения, характерного для ГР образцов [1]. Данное излучение описывается моделью колебания нанопузырей (отклонения формы от равновесного сферического состояния) в водном растворе. При вибрационной обработке растворов количество нанопузырей в них резко возрастает, конвекционное движение раствора с перераспределением зарядов вокруг нанопузырей инициирует колебание нанопузырей, вследствие чего усиливается их электромагнитное излучение в ГГц-диапазоне [1]. Ранее нами было показано конвекционное движение (конвекция Релея и Марангони) в образцах, содержащих как ГР антител, так и образцы интактной воды, сопряженное с изменением свойств равновесных приповерхностных пленок изучаемых образцов (изменением равновесия между процессами адсорбции/десорбции на поверхность изучаемых образцов из их объема) [2]. Следом была изучена способность ГР образцов к излучению в радиодиапазоне [1].

Однако оставалось непонятным может ли данное излучение регулироваться внешними физическими воздействиями? Наше исследование было проведено при разных магнитных полях: при КМП – комбинированных магнитных полях с постоянной составляющей 60 мкТл, переменной составляющей 150 нТл (переменная составляющая менялась с частотой 12,6 Гц) или «нулевых» МП (~ 10-20 нТл). Показано, что при инкубации в КМП ГГц излучение ГР АТ к ИФНг (в диапазоне 50 МГц – 3,5 ГГц) примерно на 14% больше чем таковое в «нулевом» МП. Таким образом однозначно показано, что действие слабых магнитных полей оказывает влияние на способность ГР образцов излучать в ГГц диапазоне.

[1] N. F. Bunkin et al., Resonant Oscillations of Ion-Stabilized Nanobubbles in Water as a Possible Source of Electromagnetic Radiation in the Gigahertz Range, Int. J. Mol. Sci., 26, 6811, (2025)

[2] E. Don et al., Application of High-Resolution Infrared Thermography to Study the Effects of Technologically Processed Antibodies on the Near-Surface Layer of Aqueous Solutions, Molecules, 29, 4309, (2024)

ОТНОСИТЕЛЬНОЕ СОДЕРЖАНИЕ СПИНОВЫХ ИЗОМЕРОВ H₂O В ДВУХФАЗНЫХ ВОЗДУШНЫХ СРЕДАХ С ВОДНЫМ АЭРОЗОЛЕМ

Степанов Е.В., Першин С.М.

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

e-mail: EugeneStepanov@yandex.ru

Приведены результаты лазерного анализа относительного содержания молекул орто- и пара-Н₂О в воздушных смесях, содержащих помимо газообразных молекул Н₂О водный аэрозоль в виде микро-капель (туман). Исследовались двухфазные водные системы (отдельные молекулы-микро-капли), получаемые различными способами - при кипячении воды и с помощью ультразвукового воздействия. В первом случае наблюдалось значительное обогащение газовой смеси молекулами орто-Н₂О в фазе конденсации с образованием тумана, а во втором - обеднение газовой смеси спиновыми изомерами данного типа.

Впервые, насколько нам известно, обнаружена спиновая селективность процессов, происходящих в парах над поверхностью кипящей воды, приводящая к значительному увеличению в парах доли молекул орто-Н₂О. Нами наблюдалось возрастание относительного содержания орто/пара-изомеров воды от определяемого квантовой статистикой равновесного значения 3:1 до 5:1. Для анализа содержания спиновых изомеров молекулы Н₂О в парах над поверхностью воды был использован перестраиваемый диодный лазер. Спектральный анализ содержания, орто- и пара-Н₂О проводился с использованием линий поглощения этих молекул, принадлежащих колебательно-вращательной полосе 101-000 и имеющих частоты центров 7355,557 см⁻¹ и 7354,599 см⁻¹, соответственно. При нагревании воды от комнатной температуры (20°C) до второй фазы кипения (~80°C) наблюдалось отношение содержания орто- и пара-изомеров ~3:1, характерное для нормальных условий. Во время второй и третьей фаз кипения (80-90°C) орто/пара отношение увеличилось до 5:1. Возможный механизм увеличения доли орто-Н₂О в парах, образуемых при кипении, может быть связан с обеднением равновесной смеси изомером пара-Н₂О за счет его более высокой активности в конденсации и образовании микрокапель, димеров и тримеров воды в тумане.

Также в двухфазной среде нами впервые был обнаружен обратный эффект - снижение относительной доли молекул орто-Н₂О. Он наблюдался при ультразвуковом воздействии на жидкую воду на частоте ~2 МГц, приводящем к разрыву структуры жидкой воды и распылению мономеров Н₂О. По мере наполнения камеры производимым туманом отношение орто/пара Н₂О снижалось от 3:1 до ~2:1. Спектральный анализ содержания, орто- и пара-Н₂О в камере проводился с помощью перестраиваемого диодного лазера на частотах 7343.858 см⁻¹ и 7341.982 см⁻¹, соответственно. Обнаруженное снижение может быть обусловлено сочетанием двух факторов. Во-первых, отношение орто/пара Н₂О в жидкой воде составляет 1:1 [1]. Во-вторых, эта пропорция сохраняется при принудительном выталкивании молекул из жидкой воды при воздействии ультразвука. Смешение в камере такой неравновесной смеси мономеров Н₂О с атмосферным воздухом, имеющим отношение орто/пара Н₂О 3:1, приводит к наблюдаемому уменьшению начальной доли орто-Н₂О в последнем. Таким образом, полученные результаты подтверждают данные когерентной четырех-фотонной спектроскопии о том, что спиновые изомеры Н₂О в жидкой воде представлены в равной доле [1].

Обнаруженное нами неравновесное состояние изомеров Н₂О, в котором отношение орто/пара Н₂О при комнатной температуре существенно ниже равновесного, может наблюдаться в некоторых природных и техногенных процессах. Например, прибой, штурм, водопад, гейзеры-фонтаны, городские фонтаны, струи турбо-реактивных двигателей также производят измельчение («атомизацию») жидкой воды до отдельных молекул и аэрозоля. Поэтому в таких средах может наблюдаться дефицит молекул орто изомеров Н₂О, следовательно, отношение содержания изомеров близкое к 1:1. Проверка этого предположения требует отдельного изучения.

[1] S. M. Pershin and A. F. Bunkin, Temperature Evolution of the Relative Concentration of the H₂O Ortho/Para Spin Isomers in Water Studied with Four Photon Laser Spectroscopy, *Laser Physics*, 2009, Vol. 19, No. 7, pp. 1410–1414 DOI: 10.1134/S1054660X0907007X.

КЛЮЧЕВЫЕ АСПЕКТЫ ПОВЕДЕНИЯ ПОЗИТРОНОВ И АТОМОВ ПОЗИТРОНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕДАХ

Будаева Л.И., Илюхина О.В., Степанов С.В.

НИЦ Курчатовский институт – ККТЭФ, Москва, 117218, Б. Черемушкинская, 25

e-mail: stepanov@itep.ru

Цель настоящего доклада показать пользу и информативность позитронной аннигиляционной спектроскопии (ПАС) для изучения как дефектной структуры различных материалов, так и быстропротекающих внутритрековых процессов, в том числе радиолитических, инициируемых имплантацией в вещество быстрых позитронов. Зондами ПАС являются как сами позитроны, e^+ , так и атомы позитрония, Ps (Ps - связанное состояние позитрона и электрона, аналогичное атому водорода). При этом надо учитывать, что атом Ps не образуется в металлах и сплавах, а возникает только в молекулярных средах, например, в воде. Здесь можно измерять константы скорости орто-пара-конверсии позитрония при его взаимодействии с продуктами радикальной природы (напр., OH, e^- в воде). Изучение спиновой конверсии орто-Ps при его взаимодействии с растворенным кислородом открывает новые перспективы для позитронной эмиссионной томографии.

В проводящих веществах кулоновское отталкивание e^+ от ядер обуславливает чувствительность ПАС к наличию дефектов вакансационного типа (в том числе радиационного происхождения). В молекулярных средах вероятность образования Ps, как правило, велика. Доминирующим взаимодействием, определяющим дальнейшую судьбу Ps, является обменное отталкивание Ps от окружающих электронов. Именно оно приводит к локализации Ps в элементах свободного объема среды. Именно поэтому атом Ps называют зондом пористости вещества.

Поскольку типичные времена жизни e^+ в конденсированных средах составляют 0.1-10 нс, ПАС позволяет исследовать кинетику быстропротекающих трековых процессов (взаимодействие с «горячими/сухими» электронами, процессы локального разогрева конечного участка трека позитрона, процессы предплавления, например, во льду) [1, 2].

Изучение спиновой конверсии орто-Ps при его взаимодействии с растворенным кислородом открывает новые перспективы для позитронной эмиссионной томографии, а именно, возможность картирования тканей по степени их оксигенации, что позволяет более точно диагностировать онкологические заболевания [3, 4].

Поскольку предшественником атома Ps является трековый электрон, выбитый быстрым e^+ в ходе его ионизационного торможения, то вероятность образования Ps, например, в воде, зависит от наличия в ней растворенных веществ, являющихся акцепторами либо трековых электронов (Ps ингибиторы), либо катион-радикалов (Ps анитиингбиторы) [5]. Акцепторным свойством в отношении электронов, как правило, обладают химические канцерогены, поэтому они являются ингибиторами образования Ps. Благодаря этому свойству ПАС может быть использована в качестве метода быстрой диагностики канцерогено-опасных соединений [6].

- [1] S.V. Stepanov, V.M. Byakov, D.S. Zvezhinskiy et al. “Positronium in a Liquid Phase: Formation, Bubble State and Chemical Reactions” Advances in Physical Chemistry. V.2012, Article ID 431962 DOI: 10.1155/2012/431962
- [2] B. Zgardińska, T. Goworek “Search for premelting at the end of positron track in ice” Physics Letters A378, pp. 915-917 (2014) DOI: 10.1016/j.physleta.2014.01.029
- [3] P.S. Stepanov, F.A. Selim, S.V. Stepanov, A.V. Bokov, O.V. Ilyukhina, G. Duplatre, V.M. Byakov “Interaction of positronium with dissolved oxygen in liquids”, Physical Chemistry Chemical Physics, V.22, 5123-5131 (2020) 10.1039/C9CP06105C
- [4] S.V. Stepanov, V.M. Byakov, P.S. Stepanov “Positronium in Biosystems and Medicine: A New Approach to Tumor Diagnostics Based on Correlation between Oxygenation of Tissues and Lifetime of the Positronium Atom” Physics of Wave Phenomena. V. 29(2), pp.174–179 (2021) DOI: 10.3103/S1541308X21020138
- [5] Sergey V. Stepanov, Liliya I. Budaeva, Olga V. Ilyukhina “Positron and positronium in molecular liquids”, Solid State Phenomena, V.373, P.121-143 (2025) DOI: 10.4028/p-T8nEwO
- [6] V.M. Byakov, S.V. Stepanov “Formation of Positronium Atom in Molecular Media. Determination of Carcinogenic and Anticarcinogenic Properties of Chemical Compounds”. Russian Journal of Physical Chemistry A, V. 96(1), pp.36–53 (2022) DOI: 10.1134/S0036024422010058

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПРИСУТСТВИИ МЕМБРАНЫ НАФИОН

Тимченко С.Л., Бункин Н.Ф.

МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2-я Бауманская, 5 стр.1, 10505 Москва, Россия

e-mail: svtimchenko@yandex.ru, nbunkin@mail.ru

Регулирование скорости окислительно-восстановительных реакций в водных растворах является основным фактором регулирования биологических процессов. Методом спектрофотометрии исследовали влияние протонообменной мембранны Нафлон [1] толщиной 175 мкм на скорость окислительно-восстановительного процесса. Ранее было установлено влияние изотопного состава водной основы на кинетику реакции восстановления МС (метиленового синего) [2,3]. Экспериментально доказано, что скорость реакции восстановления водного раствора МС зависит от содержания дейтерия и имеет немонотонный характер с локальным минимумом в области $10^2 - 10^4$ ppm. В других экспериментах было показано, что изотопный состав водной основы, используемый для приготовления растворов МС, приводит к разной скорости диффузии МС в мембрану, присоединяя катионы МС из раствора [4]. Эффекты влияния мембранны на скорость реакции могут быть связаны с изменением характера электронного связывания в полизэфирных участках волокон полимера, включающих концевые сульфогруппы, при вымачивании в деионизованной природной воде. Поэтому для исследования влияния мембранны Нафлон на скорость окислительно-восстановительного процесса была выбрана деионизованная вода. Исследования включали контроль реакции восстановления водного раствора МС с помощью водного раствора аскорбиновой кислоты (ACK). Контроль реакции осуществлялся через измерение спектра поглощения раствора в диапазоне длин волн 500...700 нм. Так как скорость реакции восстановления зависит от скорости захвата электронов, поэтому дополнительно регистрировали электропроводность раствора во время реакции. Установлено, что присутствие протонообменной мембранны Нафлон увеличивает скорость реакции восстановления. При площади поверхности мембранны 1 см^2 постоянная скорости реакции составляет $52.2 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$, что почти на 16% больше аналогичного параметра в отсутствии мембранны. При площади поверхности мембранны 2 см^2 постоянная скорости реакции составляет $56.4 \cdot 10^3 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3 \cdot \text{с}}$, что на 22% постоянной скорости реакции в отсутствии Нафиона. При увеличении площади поверхности в 2 раза, скорость реакции увеличивается на 7%. Установлено наличие трех процессов: диффузия ACK, которая сопровождается небольшими немонотонными колебаниями электропроводности на начальном этапе введения раствора ACK; монотонным увеличением электропроводности в процессе реакции; релаксацией системы – монотонным уменьшением электропроводности раствора до исходного значения.

- [1] B.W. Ninham, M.J. Battye, P.N. Bolotskova, R.Yu. Gerasimov, V.A. Kozlov, N.F. Bunkin, "Nafion: New and Old Insights into Structure and Function," Polymers 15, 2214 (2023). <https://doi.org/10.3390/polym15092214>
- [2] Тимченко С.Л., Болоцкова П.Н., Бункин Н.Ф., Козлов В.А., Джурاءв Й.Т., Задорожный Е.Н., Фомина П.А., Хыонг М.Т., Новаковская Ю.В. Влияние изотопного состава водных растворов на вероятность электронного возбуждения и кинетику химических реакций// СБОРНИК ТЕЗИСОВ VI ВСЕРОССИЙСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ФИЗИКА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ. 13-15 ноября 2023 г. Москва, секция «Методы исследования водных растворов», с. 87/ DOI: 10.24412/cl-35040-2023-88-88
- [3] Bunkin N.F., Timchenko S.L., Bolotskova P.N., et al. Influence of the isotopic composition of aqueous solutions on the kinetics of the redox process. Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences, 2025, no. 4 (121), pp. 78–95 (in Russ.). EDN: QYDUNY
- [4] Nikolai F. Bunkin; Polina N. Bolotskova; Yana V. Gladysheva; Valeriy A. Kozlov; Svetlana L. Timchenko Adsorption of Methylene Blue on the Surface of Polymer Membrane; Dependence on the Isotopic Composition of Liquid Matrix Published in: Polymers 2022, Volume 14, Issue 19, 4007 (2022 Полимеры, 14 (19), 4007; <https://doi.org/10.3390/polym14194007>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ 50 ГЦ МЕХАНИЧЕСКОЙ ВИБРАЦИИ НА ДЕИОНИЗИРОВАННУЮ ВОДУ

Трутнев Ю.А., Молькова Е.А., Матвеева Т.А., Саримов Р.М.

*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д. 38*

e-mail: yuriy.trutnev.200@mail.ru

В данной работе были изучены физико-химические параметры деионизированной воды, подверженной механическому вибрационному воздействию с частотой 50 Гц в течение 10 секунд или 5 минут. В качестве физико-химических параметров фиксировали: удельную электропроводность (УЭП), водородный показатель (рН), окислительно-восстановительный потенциал (RedOx), содержание молекулярного кислорода, а также концентрацию перекиси водорода. Пробоподготовка производилась следующим образом. Деионизированную воду (~500 мл), полученную с помощью устройства водоочистки (ООО “Хроматек”, Россия) с удельным сопротивлением 18МОм/м помещали в стеклянную банку (Simax, Чехия) и хранили в течении 1 часа до начала экспериментов. Эксперименты длились ~1.5–2.5 часов в зависимости от времени воздействия. Вибрационное воздействие осуществляли следующим образом: воду (10 мл) наливали в кубическую кювету 3х3х3 см, что составляет примерно 50% объема кюветы. После этого кювету подвергали 10 секундному или 5 минутному встряхиванию на вортексе IKA MS 3 basic (IKA-Werke, Германия) с орбитальным диаметром 4.5 мм на частоте 50 Гц.

В результате механического стресса происходят процессы приводящие к образованию перекиси водорода в растворе увеличивая концентрацию с 5 нМ в контроле до ~35 нМ при 5 минутном воздействии. Ранее показано, что похожие эффекты наблюдались и на частоте 30 Гц [1]. Помимо образования перекиси, механический стресс также приводил к изменению физико-химических параметров воды. УЭП воды после механического воздействия была значительно выше контрольных значений. Что интересно, с течением времени УЭП в пробах после механической вибрации постепенно уменьшалось. По-видимому, это связано с увеличением концентрации CO₂ и O₂ в воде до начала вибрации. Косвенно об увеличении концентрации CO₂ свидетельствует временной тренд на уменьшение в pH в контрольных образцах, а концентрация O₂ также медленно повышалась в течении эксперимента. При этом механическое воздействие приводило к значительному росту концентрации O₂. Характерно, что увеличение концентрации кислорода при вибрации зависело от начальной концентрации перед воздействием. При начальной концентрации O₂ 6.6 мг/л 5 минутная вибрация приводила к росту O₂ до 7.8 мг/л, в то время как для начальной концентрации 7.5 мг/л при механической вибрации не меняла уровень O₂ в воде. Схожие результаты разнонаправленных эффектов насыщения воды O₂ можно найти в ранее опубликованной работе [2]. По-видимому, механическая вибрация воды интенсифицирует процессы растворения CO₂. Наблюдаются ~10% снижение pH и параллельный рост RedOx. При этом эффекты также, как и для O₂, зависели от начальных значений pH и RedOx.

Таким образом, в результате механического вибрационного воздействия с частотой 50 Гц на деионизированную воду наблюдается изменение физико-химических параметров раствора, а также изменение количества растворенных газов и перекиси водорода. Для дальнейшего изучения свойств растворов, подвергшихся механическому воздействию будут использованы другие частоты вибрации и длительности воздействия.

1. Gudkov S. V., Penkov N. V., Baimler I. V., Lyakhov G. A., Pustovoy V. I., Simakin A. V., Sarimov R. M., Scherbakov I. A. Effect of mechanical shaking on the physicochemical properties of aqueous solutions // International journal of molecular sciences. – 2020. – Т. 21, № 21. – С. 8033.
2. Sarimov R. M., Simakin A. V., Matveeva T. A., Gudkov S. V., Lyakhov G. A., Pustovoy V. I., Troitskii A. V., Shcherbakov I. A. Influence of magnetic fields with induction of 7 t on physical and chemical properties of aqueous nacl solutions // Applied Sciences (Switzerland). – 2021. – Т. 11, № 23.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ВОДНОМ АЭРОЗОЛЕ НА ОСНОВЕ КАПЕЛЬНОГО КЛАСТЕРА

Федорец А.А., Домбровский Л.А.

ФГАОУ ВО Тюменский государственный университет, Институт экологической и сельскохозяйственной биологии (Х-БІО), г. Тюмень, ул. Володарского, 6

Открытая более двадцати лет назад диссипативная структура «капельный кластер» [1], представляющая собой упорядоченный монослой левитирующих микрокапель воды, остается крайне интересным объектом исследований [2,3]. Капельный кластер состоит из обычных сферических капель водного аэрозоля объемом несколько десятков пиколитров. При этом строгая пространственная локализация капель равновесного кластера весьма удобна для лабораторного изучения физико-химических и микробиологических процессов в отдельных каплях [4]. В частности, наблюдение за каплями водных растворов позволяет оценить влияние растворенного вещества на соотношение скоростей испарения и конденсации пара на поверхности капель [5] (рис. 1).

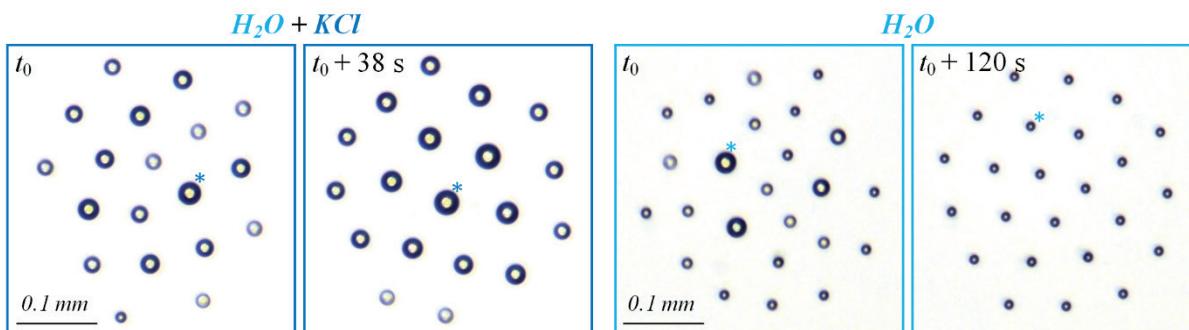


Рис. 1. Пример влияния примеси на процесс стабилизации размера капель кластера.

В докладе представлены недавние результаты экспериментальных исследований, полученные с использованием современных методов оптической диагностики, включая флуоресцентную и гиперспектральную микроскопию. Важно, что в новых экспериментах удалось наблюдать управляемое слияние капель различного химического состава и последующие химические реакции [6,7].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда (грант № 24-29-00303, <https://rscf.ru/project/24-29-00303>).

- [1] А.А. Федорец. Капельный кластер, Письма в ЖЭТФ, V. 79, P. 457–459, (2004).
- [2] А.А. Fedorets, L.A. Dombrovsky. Levitating droplet clusters: from the discovery to potential applications, Academia Engineering, V. 1, article 6093, (2023).
- [3] А.А. Fedorets, L.A. Dombrovsky, E. Bormashenko, M. Nosonovsky. Levitating Droplet Clusters, Begell House, New York, (2023).185 pp.
- [4] А.А. Fedorets, E.E. Kolmakov, D.N. Medvedev, M. Nosonovsky, L.A. Dombrovsky. Fluorescence profiles of water droplets in stable levitating droplet clusters, Physical Chemistry Chemical Physics, V. 25, P. 15000–15007, (2023).
- [5] А.А. Fedorets, E.E. Kolmakov, D.N. Medvedev, V.O. Mayorov, L.A. Dombrovsky. Effect of dissolved substances on the size of water droplets in levitating droplet clusters, Fluid Dynamics, V. 60, article no. 50, (2025).
- [6] А.А. Fedorets, S. Koltsov, A.A. Muravev, A. Fotin, P. Zun, N. Orekhov, M. Nosonovsky, E.V. Skorb. Observation of a chemical reaction in a levitating microdroplet cluster and droplet-generated music, Chemical Science, V. 15, P. 12067–12076, (2024).
- [7] А.А. Fedorets, L.A. Dombrovsky, E.V. Skorb, M.I. Nosonovsky. Induced merger of droplets containing various solutions in a levitating microdroplet cluster, Journal of Molecular Liquids, V. 428, article no. 127520, (2025).

КОМПРЕССИЯ ПИКОСЕКУНДНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ В ЛЕГКОЙ ВОДЕ НА ОСНОВЕ ОБРАТНОГО ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Орлович В.А.¹, Ходасевич И.А.¹, Водчиц А.И.¹, Батай Л.Е.¹, Гришин М.Я.²

1- Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларусь,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, пр-т Независимости, 68-2

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

e-mail: i.khodasevich@yandex.ru

В последнее десятилетие значительное внимание уделяется исследованию легкой и тяжелой воды как нелинейно-оптической среды [1]. При использовании излучения пикосекундных лазеров вынужденное комбинационное рассеяние (ВКР) является основным эффектом, возбуждаемым в воде. Эффект ВКР-компрессии нано- и пикосекундных импульсов исследован достаточно хорошо в кристаллах [2] и газах [3]. Недавно в нашей работе [4] было получено 10-кратное сокращение длительности стоксовых импульсов по сравнению с длительностями импульсов возбуждающего излучения за счет попутного ВКР-усиления стоксовой затравки в параллельном пучке накачки. Целью настоящей работы является изучение возможности компрессии стоксовых импульсов при обратном (навстречу накачке) ВКР в воде (ОВКР).

Схема экспериментальной установки подробно описана в [5]. Излучение второй гармоники пикосекундного Nd:YAG лазера направляли вертикально вниз и фокусировали в кювету с водой через свободную поверхность. Фокусирующая линза могла плавно перемещаться в вертикальном направлении. С помощью автокоррелятора измеряли длительность импульсов лазера, которая составила 40 ± 4 пс, а также длительность импульсов ОВКР. На рисунке приведены примеры автокорреляционных функций для импульсов ОВКР при использовании линзы $f = 8.3$ см, энергии импульса 2 мДж и расположении перетяжки пучка на глубинах $h = 6$ мм (а) и 15 мм (б).

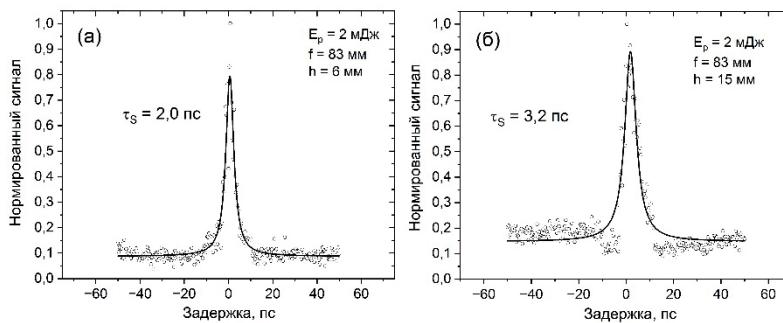


Рисунок. Примеры автокорреляционных функций для импульсов ОВКР при глубинах фокусировки (а) $h = 6$ мм и (б) $h = 15$ мм для энергии возбуждающего излучения $E_p \approx 2$ мДж (линза $f = 83$ мм).

Экспериментально продемонстрирована генерация импульсов ОВКР с длительностями ≈ 2 пс и 3.2 пс на длине волны 640 нм (сокращение в ~ 20 и ~ 13 раз по сравнению с длительностью импульсов возбуждающего пикосекундного излучения) от смещения перетяжки пучка, как управляющего фактора. Дальнейшей компрессии импульса препятствуют конкурирующие с ВКР эффекты оптического пробоя и самофокусировки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф23 РНФ-040),
РНФ (проект №23-42-10019) и ГПНИ «Фотоника и электроника для инноваций (задание 1.2).*

- [1] V.S. Gorelik, A.I. Vodchits and V.A. Orlovich, Multifrequency SRS in light and heavy water, J. Russ. Laser Res., 36, 562-569 (2015).
- [2] S.V. Kurbanov, L.L. Losev, Raman compression of picosecond microjoule laser pulses in KGd(WO₄)₂ crystal, Opt. Lett., 168, 227-232 (1999).
- [3] Р.Р. Бузялис и др., Каскадная ВР-компрессия импульсов АИГ-Nd-лазера, Квант. электрон., 14, 2266-2268 (1987).
- [4] С.М. Першин и др., Двухцветный пикосекундный ВКР-лазер на воде с кратным сокращением длительности импульсов стоксовой компоненты в параллельном пучке, Краткие сообщения по физике ФИАН, №2, 3-10 (2025).
- [5] S.M. Pershin et al., Asymmetrical-cavity picosecond Raman laser at the water-air interface, Opt. Lett. 44, 5045-5048 (2019).

УПРАВЛЕНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ВРМБ В ВОДЕ

**Кудрявцева А.Д., Карпов М.А., Миронова Т.В., Саларидзе А.Э.,
Уманская С.Ф., Шевченко М. А., Чернега Н.В.**

*Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук,
119991, Россия, Москва, Ленинский проспект, 53.*

e-mail: cherneganv@lebedev.ru

Сдвиг частоты и ширина линии вынужденного рассеяния Мандельштама-Брillюэна (ВРМБ) являются двумя наиболее важными спектральными параметрами, используемыми для целого ряда практических приложений, связанными прежде всего с дистанционным зондированием водных сред для определения температуры и солености [1,2]. Отметим так же использование излучения ВРМБ в качестве источника бигармонической накачки, в этом случае спектральное смещение рассеянной компоненты, и возможность его перестройки являются ключевыми параметрами, определяющими данное практическое приложение.

Исследовались временные и спектральные характеристики излучения ВР света в воде при возбуждении излучением второй гармоникой наносекундного Nd:YAG лазера. Отличительной особенностью проводимых измерений являлась фокусировка излучения накачки в открытую поверхность жидкости. Данная схема возбуждения позволяет существенно увеличить эффективность преобразования волны накачки в волну вынужденного рассеяния (ВР), причем это относится к различным типам ВР [3,4,5]. Одной из причин увеличения энергетической эффективности ВРМБ может быть возникновение обратной связи из-за отражения излучения ВРМБ от поверхности жидкости, приводящего к образованию резонатора [6]. Отметим, что ВРМБ в резонаторе активно используется в настоящее время для генерации мощных импульсов дифракционного качества в лазерных системах.

Схематически образование резонатора при фокусировке на свободную поверхность жидкости представлено на рисунке 1. В процессе измерений менялось положение активной среды относительно фокусирующей

линзы. Длина каустики пучка для используемой линзы (фокусное расстояние 150 мм) составляет величину около 5 мм. Считая, что усиление процесса ВРМБ происходит на длине каустики, то длина резонатора, определяемая областью взаимодействия, будет меняться практически от 0 до 5 мм при изменении положения кюветы. Экспериментально было обнаружено, что спектральное смещение первой стоксовой компоненты ВРМБ относительно возбуждающего излучения менялось от 7,2 ГГц до 7,5 ГГц при заглублении фокальной перетяжки от 0 до 5мм. Отметим, что при этом наблюдалось увеличение длительности импульса ВРМБ от 3 нсек до 7 нсек с одновременным сужением спектральной линии.

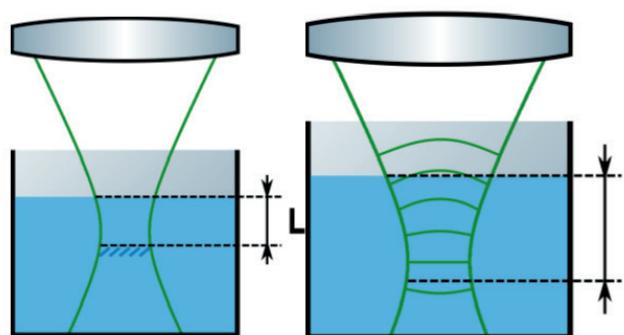


Рис. 1 Образование резонатора в жидкости

- [1] Lei Zhang, Dong Zhang, Zhuo Yang et al. Experimental investigation on line width compression of stimulated Brillouin scattering in water. *Applied Physics Letters* 98, 221106 (2011).
- [2] Yuanqing Wang, Jinghao Zhang, Yongchao Zheng et al. Brillouin scattering spectrum for liquid detection and applications in oceanography. *Opto-Electronic Advances*. 6, 220016 (2023).
- [3] N. Tcherniega, A. Sokolovskaya, A.D. Kudriavtseva et al Backward stimulated Raman scattering in water. *Optics Communications* 18, 1197–205, (2000).
- [4] A.D.Kudriavtseva, A.I.Sokolovskaya, N.V.Tcherniega et al Stimulated Scattering of light in thin layers of active materials, neighbour to the surface, in: *Nonlinear Optical Phenomena and Coherent Optics in Information Technologies*, S.S.Chesnokov, V.P.Kandidov, N.I.Koroteev, Editors, *Proceedings of SPIE*, 3733,43-49, (1999).
- [5] S.M. Pershin, A.I. Vodchits, I.A. Khodasevich et al. Backward SRS suppression of picosecond pulses in water upon moving the pump beam caustic from the water volume through the surface. *Quantum Electronics* 52, 283, (2022).
- [6] С.М.Першин, А.Ф.Бункин, М.А.Давыдов и др, Новый ВРМБ-лазер с индуцированным резонатором Письма в ЖЭТФ, 112, с. 437- 442, (2020).

МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ



ПРЕДСКАЗАНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

Вандышев Г.К.^{1,2}, Орехов М.А.^{1,2}, Кондратюк Н.Д.^{1,2,3}

1- Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
141701, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

2- Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, Россия, Москва, ул. Игорская 13, строение 2

3- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики»,
101000, Россия, Москва, ул. Мясницкая, 20

e-mail: vandyshev.gk@phystech.edu

Определение констант диссоциации (pK_a) органических веществ играет одну из ключевых ролей в фармацевтике, органическом синтезе и биохимических исследованиях, поскольку они определяют химические свойства и реакционную способность молекул. Экспериментальные измерения могут быть затруднены из-за низкой растворимости или нестабильности веществ, что делает вычислительные методы ценным инструментом.

В работе проводится исследование точности различных квантово-химических методов и базисных наборов для предсказания pK_a широкого спектра органических соединений из базы данных IUPAC [1]. Разработан код для проведения автоматических расчетов с использованием программного пакета ORCA, включающий алгоритм выбора протона для диссоциации. Сольватация молекул учитывалась с помощью модели Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM). В качестве энергии сольватации протона был введен параметр, который рассчитывался для каждого метода отдельно [2].

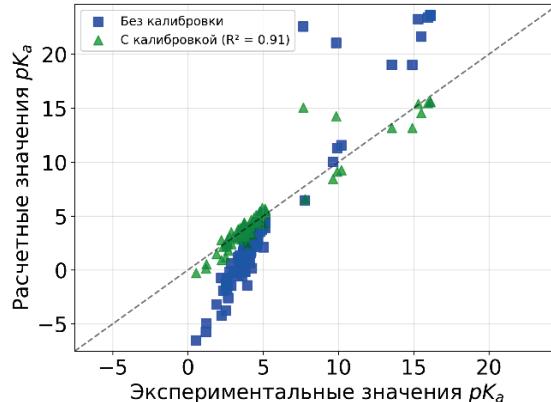


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчетных (с учетом линейной калибровки) значений pK_a для метода PBE0 с использованием базиса 6-31+G* для молекул с карбоксильными и гидроксильными группами.

Показано, что точность предсказания зависит от химической структуры молекулы. Для молекул с карбоксильными и гидроксильными группами достигается высокая точность, в то время как для соединений, содержащих атомы азота и серы, наблюдаются систематические ошибки. Выявлено, что использование малых базисных наборов позволяет в 10-30 раз сократить время расчета без ухудшения результатов по сравнению с более крупными базисами. Для дальнейшего повышения точности предсказания pK_a в сложных молекулах предлагается подход, основанный на предварительном анализе функциональных групп и расчете свободной энергии сольватации при отрыве потенциально кислых протонов. Также показано, что применение линейной калибровки для расчетных значений позволяет значительно улучшить результаты [3]. Параметры калибровки зависят от метода расчета.

[1] J. Zheng и O. Lafontant-Joseph, IUPAC Digitized pKa Dataset, v2.3, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2025.

[2] F. R. Dutra, C. S. Silva и R. Custodio, On the accuracy of the direct method to calculate pK_a from electronic structure calculations, The Journal of Physical Chemistry A, 125, 65-73, (2020).

[3] C. de Souza Silva и R. Custodio, Assessment of pK_a Determination for Monocarboxylic Acids with an Accurate Theoretical Composite Method: G4CEP, The Journal of Physical Chemistry A, 123, 8314-8320, (2019).

АНАЛИЗ КОНФОРМЕРОВ САХАРОЗЫ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Дешеня В.И.^{1,2}, Кондратюк Н.Д.^{1,2,3}, Ланкин А.В.^{1,2}, Норман Г.Э.^{3,1,2}

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, д.9.

2- Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр.2

3- Национальный исследовательский университет “Высшая школа экономики”,
101000, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 20

e-mail: deshchenia.vi@phystech.edu

Понимание конформационной динамики сахарозы в водном растворе имеет фундаментальное значение для биологических процессов, фармацевтики и пищевой промышленности. Экспериментальное изучение этих быстрых структурных изменений является сложной задачей, поэтому эффективным инструментом для таких исследований выступает метод молекулярной динамики (МД). Однако его точность критически зависит от выбора потенциала межатомного взаимодействия, а многие популярные модели, такие как GLYCAM06, приводят к нефизической гиперагрегации молекул [1] и неточно описывают их динамику в воде.

В данной работе с помощью микросекундного МД-моделирования было проведено детальное исследование и сравнение нескольких потенциалов межатомного взаимодействия для описания сахарозы в воде [2]. Основное внимание было уделено потенциалу OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC, который показал себя как наиболее надежная модель: он хорошо описывает транспортные свойства и уравнение состояния раствора [3, 4], не вызывает гиперагрегацию молекул и демонстрирует наилучшее согласие с экспериментальными данными ЯМР J-констант связи [2].

В ходе моделирования с использованием OPLS-AA/1.14*CM1A-LBCC было выявлено три основных конформера гликозидной связи (M_0 , M_1 и M_2). Анализ показал, что наиболее стабильный конформер (M_0) по своей структуре близок к кристаллической конформации сахарозы [5]. Были рассчитаны времена жизни этих состояний, которые увеличиваются с ростом концентрации сахарозы в растворе. Эти результаты хорошо согласуются с экспериментальными данными, полученными методом ультразвуковой спектроскопии [6].

Кроме того, в работе были изучены конформации глюкопиранозного и фруктофuranозного колец методом метадинамики. Одним из ключевых результатов работы стало объяснение появления артефактного конформера (M^*), наблюдаемого в некоторых потенциалах (например, GLYCAM06 и OPLS-AA/1.14*CM1A). Показано, что его стабилизация связана с переходом глюкопиранозного кольца в нестандартную конформацию 1C_4 .

*Работа выполнена при поддержке Программы Министерства науки
и высшего образования №075-03-2025-662 от 17.01.2025.*

- [1] W.K. Lay, M.S. Miller, A.H. Elcock, Optimizing Solute–Solute Interactions in the GLYCAM06 and CHARMM36 Carbohydrate Force Fields Using Osmotic Pressure Measurements, Journal of Chemical Theory and Computation, 12(4), 1401-1407, (2016).
- [2] V.I. Deshchenya, K.M. Gerke, N.D. Kondratyuk, Microsecond-scale sucrose conformational dynamics in aqueous solution via molecular dynamics methods, The Journal of Chemical Physics, 163(4), 044502, (2025).
- [3] V.I. Deshchenya, N.D. Kondratyuk, A.V. Larkin, G.E. Norman, Molecular dynamics study of sucrose aqueous solutions: From solution structure to transport coefficients, Journal of Molecular Liquids, 367, 120456, (2022).
- [4] В.И. Дешеня, Н.Д. Кондратюк, А.В. Ланкин, Г.Э. Норман, Моделирование транспортных свойств водных растворов сахарозы методом молекулярной динамики, Журнал физической химии, 96(3), 373-380, (2022).
- [5] G.M. Brown, H.A. Levy, Sucrose: Precise determination of crystal and molecular structure by neutron diffraction, Science, 141(3584), 921-923, (1963).
- [6] R. Behrends, U. Kaatze, Molecular dynamics and conformational kinetics of mono- and disaccharides in aqueous solution, ChemPhysChem, 6(6), 1133-1145, (2005).

ПЕРЕХОДЫ МЕЖДУ КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ФАЗАМИ ВОДЫ I_h-III И II-III: ОСОБЕННОСТИ, ОБЪЯСНЯЕМЫЕ ИХ СТРУКТУРНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ

Желиговская Е.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук,
Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31, к. 4

e-mail: lmm@phyche.ac.ru

В работе предложены структурные механизмы переходов I_h-III и III-II. На их основе объяснено, почему лед I_h, находясь в области стабильности льда III, не переходит в эту фазу, а переходит в жидкость при достижении продолжения кривой плавления в области стабильности льда III.

Структурные механизмы переходов между кристаллическими фазами определяют многие особенности этих переходов. В частности, ранее на основе предложенного механизма перехода из I_h в II было показано, на каком этапе перехода и как появляется протонное упорядочение, свойственное льду II [1].

Переходы I_h-III и II-III имеют следующие особенности, часть из которых была объяснена в настоящей работе.

При температурах между $T_{L-I_h-III} \approx 251$ К и ~ 240 К с увеличением давления лед I_h не переходит в лед III, а остается метастабильным внутри области стабильности льда III вплоть до достижения кривой метастабильного равновесия I_h-L, где тает. При температурах ниже $T_{I_h-II-III} \approx 238$ К, но выше ~ 150 К с увеличением давления лед II переходит в протонупорядоченный лед II, а не в лед III. В то же время при более низких температурах и медленном сжатии лед I_h переходит не в лед II, а в лед IX – протонупорядоченный аналог льда III.

При охлаждении льда III он может оставаться метастабильным в области стабильности льда II, в то время как при нагревании льда II он всегда переходит в лед III при пересечении кривой фазового равновесия III-II.

В работе предложены два возможных структурных механизма перехода I_h-III (I_h-IX). Один из них представляется более вероятным, так как при нем сохраняется более высокая доля исходных водородных связей (5/8 против 7/12) и часть осей симметрии. Ни при одном из этих механизмов не сохраняется автоматически общая подгруппа C222₁ групп симметрии P6₃/mmc и P4₁2₁ или P4₃2₁ льдов I_h и III соответственно.

Сложность структурного механизма перехода I_h-III объясняет тот экспериментальный факт, что при Т между $T_{L-I_h-III} \approx 251$ К и ~ 240 К с увеличением давления лед I_h остается метастабильным в области стабильности льда III, а не превращается в лед III, и при достижении кривой метастабильного равновесия I_h-L тает.

Построен структурный механизм перехода III-II. Он является модификацией структурного механизма перехода III-I_h, так как структуры льдов I_h и II похожи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (государственное задание 125012200626-9).

[1] E.A. Zheligovskaya, “Structural Mechanisms of the I_h–II and II–I_c Transitions between the Crystalline Phases of Aqueous Ice,” *Crystallography Reports* **60** (5), 714–720 (2015). <http://dx.doi.org/10.1134/S1063774515050211>

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЯВЛЕНИЯ КВАНТОВОЙ КОГЕРЕНТНОСТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОННЫХ ПАВ

Зуева О.С.¹, **Казанцева М.А.**², **Зуев Ю.Ф.**³

1- Казанский государственный энергетический университет,
420066 Казань, ул. Красносельская, 51

2- Московский институт электроники и математики,
НИУ ВШЭ, 123458 Москва, ул. Таллинская 34

3- Казанский институт биохимии и биофизики ФИЦ КазНЦ РАН,
420111 Казань, ул. Лобачевского 2/31

e-mail: ostefzueva@mail.ru

Мицеллы, возникающие в водных растворах ионных ПАВ, представляют собой наноразмерные супрамолекулярные объекты, не имеющие классических аналогов. Тем не менее, для их описания используются только классические представления. В работе [1] нами была предпринята попытка построить альтернативную концепцию строения мицелл и качественно проанализировать структурные и кинетические аспекты мицеллообразования ионных ПАВ на основе современных представлений. При анализе были использованы основы теории высококонцентрированных растворов, а также предположения о том, что мицеллообразование в растворах ионных ПАВ не должно противоречить принципам квантовой механики и соображениям симметрии. Кроме того, учет неравновесности мицеллярных систем в наномасштабе привел к применению теории самоорганизации в неравновесных системах (теории хаоса). Необходимость вероятностного описания процессов в мицеллярных растворах ПАВ, которого требуют обе эти теории, и соображения симметрии также внесли свои корректизы в описание мицеллообразования ионных ПАВ.

Новые представления, в рамках которых все ионы ПАВ должны быть эквивалентными, а значит, радиально направленными, позволили объяснить существование полости внутри углеводородного ядра, его гелеподобные свойства (квазиверное поведение в радиальном направлении и жидкостные свойства в перпендикулярных направлениях) и упорядоченную шероховатость его поверхности. Расчеты доказали возможность проникновения воды не только до углеводородного ядра, но и в углубления до нескольких верхних метиленовых групп на его поверхности, следствием чего является увеличенный объем псевдофазы и существование областей углеводородной поверхности с улучшенными гидрофобными свойствами.

Веерообразное расположение алкильных цепей подразумевает не только их расхождение вблизи поверхности, но и сближение сегментов этих цепей в центральной области мицеллы на расстояния меньшие, чем расстояния, характерные для кристаллической структуры нормальных алканов. Это означает появление условий для возникновения обменного взаимодействия, приводящего к обобществлению электронов во внутреннем пространстве, т.е. к их переходу в состояние квантовой когерентности. Кроме того, квантовый принцип неопределенности [2] требует для мицелл в силу их симметрии неопределенности ΔR именно в радиальном направлении. Такая неопределенность не может создаваться только тепловыми колебаниями атомов, которые непрерывно генерируют некогерентные упругие волны (фононы с частотами до 10^{12} – 10^{13} Гц), направления которых равновероятны. Неопределенность ΔR указывает на возникновение синхронных колебаний атомов (упругих волн) в радиальном направлении. Такое движение связано как колебаниями атомов полости («дыхание» мицеллы), так и с генерацией когерентных упругих волн, распространяющихся от поверхности мицеллы и приводящих к появлению флуктуаций плотности воды в этой области. Затухание и диссипация таких волн (гиперзвуковой диапазон) в жидкостях очень велики. Их энергия преобразуется в тепловую энергию. Частоты, соответствующие диапазону колебательной когерентности атомов, тепловых колебаний атомов и квантовой когерентности электронов, находятся в одном и том же диапазоне 10^{12} – 10^{13} Гц. За счет вибрационных взаимодействий тепловая энергия может перенаправляться обратно в мицеллу. Функционирование упорядоченных структур можно рассматривать как когерентное поведение системы на супрамолекулярном уровне.

[1] O.S. Zueva, M.A. Kazantseva, Y.F. Zuev. Nanosized Being of Ionic Surfactant Micelles: An Advanced View on Micellization Process. *Colloids Interfaces* 9, 15, (2025).

[2] Y. Zuev, O. Zueva. Quantum nature of ionic surfactant micelles – alternative view on micellization process. Research Square. Preprint. (2023). <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-3516683/v1>

МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНФОРМАЦИОННОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ

Игольников Е.И., Стегайлов В.В.

Объединенный институт высоких температур РАН,
Ижорская ул., 13, стр.2, Москва, 125412
Московский физико-технический институт (НИУ),
Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141701

e-mail: igolnikov.ei@phystech.edu; stegailov@jiht.ru

Хлорофилл является основным пигментом, который поглощает свет в видимом диапазоне и передает его энергию для фотосинтеза. Несмотря на начало исследования механизма межхлорофильной передачи энергии ещё в 1950 году [1], задача остаётся очень актуальной и востребованной и по сей день [2]. Предположительно, именно конформации хлорофиллов играют большую роль в этом процессе.

В строении молекулы хлорофилла есть углеводородный хвост, проявляющий гидрофобные свойства, и порфириновое кольцо с магнием по центру, частично отвечающее за гидрофильные свойства. Поэтому в воде молекулы хлорофилла агрегируют между собой, образуя устойчивые конформации, а в клетках растений они располагаются в гидрофобной внутренней части мембранных тилакоидов. Экспериментально была измерена интенсивность спектра флуоресценции хлорофилла в растворе воды и этанола при разных концентрациях [3]. Обнаружен резкий спад интенсивности флуоресценции при концентрации воды выше 65%. Это связано с изменением конформаций молекул хлорофилла в растворе - образованием димеров.

В работе проводится атомистическое моделирование пары молекул хлорофилла в водно-спиртовой смеси при разных концентрациях растворителей. Рассматривается динамика состава и формы гидратной оболочки хлорофиллов за время моделирования. Анализируется связь гидратной оболочки и конформаций хлорофиллов в растворе. Также исследуется зависимость времени жизни димера и характерного расстояния между атомами магния в процессе динамики от концентрации растворителей. С помощью анализа радиальной функции распределения расстояния между атомами магния определены характерные расстояния связывания и соответствующие им конформации димера. Взаиморасположение колец согласуется с взаимодействием самих порфиринов [4]. Результаты работы хорошо согласуются с экспериментом [3] и позволяют лучше понять взаимодействие молекул хлорофилла между собой и с растворителем.

[1] W. F. Watson, R. Livingston, Self-Quenching and Sensitization of Fluorescence of Chlorophyll Solutions, *J. Chem. Phys.*, 18, 802–809, (1950).
[2] T. P. J. Krüger et al., The role of energy losses in photosynthetic light harvesting, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50, 132001, (2017)

[3] R. S. Vladkova, Chlorophyll as a self-assembly in polar solvent-water mixtures, *Photochemistry and photobiology*, 71, 71-83, (2000)
[4] A. Elmanova et al., Catching the π -Stacks: Prediction of Aggregate Structures of Porphyrin, *Journal of Physical Chemistry A*, 128, 9917-9926, (2024)

ЗАВИСИМОСТЬ ПРОТЕКАНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ АММИАКА ВОДОЙ ВО ВРЕМЕНИ В НИЗКОЧАСТОТНОМ ВИБРОАКУСТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Козлова А.М., Богатов Н.А., Халаджан Е.А., Савина А.С.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

e-mail: nast200311@gmail.com

На сегодняшний день известно, что акустическое и вибраакустическое низкочастотные поля способны как инициировать протекание реакций, так и влиять на ход их протекания. Так известно [1-3], что в результате вибраакустического воздействия на различные системы можно наблюдать как интенсификацию, так и замедление протекания химических процессов в этих системах. На итог действия акустического и вибраакустического полей влияет множество факторов, к примеру, частота оказываемого воздействия, глубина погружения поршня в реакционный сосуд, природа реакции и многие другие факторы [1, 4].

В работе [5] выявлено, что процесс поглощения аммиака дистиллированной водой интенсифицируется в поле низкочастотного вибраакустического воздействия. В продолжение исследования целью настоящей работы является проверка гипотезы о сохранении эффекта интенсификации в фильтрованной водопроводной воде. Фильтрованная водопроводная вода была выбрана для проведения эксперимента как наиболее приближенная к реальным условиям модель. Эксперимент был проведен с помощью экспериментальной установки для генерации низкочастотного вибраакустического воздействия [6]. В процессе проверки гипотезы было выявлено, что качественно процесс интенсификации сохраняется, но изменяются количественные параметры его протекания. В образцах фильтрованной водопроводной воды интенсификация выражена меньше, чем с дистиллированной водой.

Был проведен опыт с дистиллированной водой для уточнения протекания процесса во времени без влияния примесей. В ходе опыта сравнивали контрольный образец без внешнего физического воздействия с образцом, помещенным в поле низкочастотного вибраакустического воздействия. Измерение водородного показателя проводилось до начала эксперимента и в течение 10 минут воздействия с интервалом в 1 минуту.

Выявлено, что в образцах под воздействием наиболее интенсивно процесс протекает в течение первых 2 минут, после чего водородный показатель достигает своего максимального значения, немного снижается и выходит на плато. В образцах без внешнего физического воздействия значение pH растет на протяжение всего хода эксперимента, но лишь на 8-10 минуте опыта достигает значения сопоставимого со значением pH в образцах, находящихся в поле низкочастотного вибраакустического воздействия.

На основе полученных данных выявлено, что эффект интенсификации поглощения аммиака водой наблюдается как в дистиллированной, так и в фильтрованной водопроводной воде, но меняется степень его проявления. Наиболее интенсивно процесс поглощения проходит в поле низкочастотного вибраакустического воздействия в течение первых 2 минут.

- [1] М.А. Маргулис, Основы звукохимии. Химические реакции в акустических полях. (Москва, Высшая школа), (1984).
- [2] А.П. Зоткин, Е.А. Халаджан, Е.И. Пентюхин, Моделирование вибраакустического поглощения газа на примере поглощения водой кислорода, Специальный выпуск журнала Физическое образование в вузах Т. 29, №1, С. 99-101, (2023).
- [3] А.М. Козлова, Н.А. Богатов, А.С. Савина, А.П. Зоткин, Влияние низкочастотного вибраакустического воздействия на процесс растворения аммиака в воде, в сборнике Акустика среды обитания, Материалы IX Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов, С. 201-203, (2024).
- [4] А.М. Козлова, Н.А. Богатов, А.С. Савина, А.П. Зоткин, Влияние низкочастотного вибраакустического воздействия на процесс растворения аммиака в воде, Акустика среды обитания, Материалы IX Всероссийской конференции молодых ученых и специалистов, С. 201-203, (2024).
- [5] А.М. Козлова Интенсификация процесса растворения аммиака в воде в поле низкочастотного вибраакустического воздействия в сборнике XX российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», С. 316-317, (2023).
- [6] Патент на полезную модель № 206891 U1 Российская Федерация, МПК B01J 19/08, B08B 3/12. Устройство для интенсификации химических процессов в жидкой среде : № 2021111178 : заявл. 20.04.2021 : опубл. 30.09.2021 / В. В. Меньшиков, В. С. Болдырев, Н. А. Богатов [и др.], (2021).

КАВИТАЦИОННОЕ НИТРИТООБРАЗОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИЗКИХ ЧАСТОТ

Кокорин Н.А., Богатов Н.А., Халаджан Е.А., Зоткин А.П.

*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, 125047, Москва*

e-mail: nkokorin074@gmail.com

В ходе низкочастотного вибраакустического воздействия, в условиях образования кавитации, на раствор соли трехвалентного железа обнаружено, что при рассматриваемом типе воздействия наблюдается восстановление до двухвалентного железа. Полученный результат подтверждает возможность протекания химических процессов, вызванных кавитацией, при акустическом и вибрационном воздействии низких частот. Восстановление солей железа позволяет предполагать в условиях низкочастотной кавитации образование восстановительно-активных нитритов, что составляет фундамент многих ранее известныхsonoхимических реакций [1-5].

Для изучения процесса нитритообразования на основе РД 52.24.381-2017 нами предложена методика обнаружения особо малых количеств нитритов в водном растворе. Методика использует декомпозицию видимого спектра пробы Грисса для раствора, полученного низкочастотным воздействием на простой дистиллят. Нитриты, предположительно содержащиеся в пробе, неизбежно будут формировать компоненту спектра, которую можно идентифицировать и отделить от фона. Для определения концентрации нитритов предполагалось использовать особую градуировку в диапазоне концентраций до 0,03 мг/л.

С помощью данной методики исследована динамика нитритообразования в дистилляте, подвергнутом воздействию частотой 16 Гц. После декомпозиции полученных фрагментов спектров установлено, что концентрация нитритов в ходе воздействия остаётся постоянной, причем не превышает 0,004 мг/л, но всё же заметно выше, чем в контрольном образце, не содержащем нитритов. Это формально подтверждает возможность нитритообразования в водных растворах, подвергаемых низкочастотной кавитации. Нами предполагается, что концентрация нитритов, вследствие специфики воздействия, является квазистационарной.

Полученные данные указывают на возможность повторения sonoхимических эффектов ультразвукового поля. Несмотря на сложности с подбором условий, а также ряд особенностей в протекании данных реакций, интерес к данному направлению исследований выходит за рамки чисто фундаментального, поскольку применение звукового воздействия низких частот позволяет существенно повысить энергоэффективность, к примеру, химико-промышленного процесса.

- [1] М. Маргулис, Основы звукохимии (Высшая школа), (1984).
- [2] Е. Прутенская, Использование ультразвука в химии и биотехнологии (Министерство образования и науки РФ), (2011).
- [3] Н.А. Кокорин, Н.А. Богатов, Е.И. Пентюхин, Е.А. Халаджан, Исследование кинетики обесцвечивания супрамолекулярного комплекса пив-иод в поле вибраакустического воздействия, Акустика среды обитания, с. 204-210, 2024.
- [4] Е.А. Халаджан, Н.А. Кокорин, Н.А. Богатов, Влияние низкочастотных вибраакустических воздействий на процессы с участием биологически активных соединений, Акустика среды обитания, с. 401-407, 2024.
- [5] Н.А. Богатов, А.С. Савина, А.П. Зоткин, Е.А. Халаджан, Влияние низкочастотных аксиальных колебаний на биохимические свойства йодинола, Успехи в химии и химической технологии, Т. 34, № 12, с. 12-14, 2020.

НОВЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПУЗЫРЬКОВ ВОЗДУХА В ВОДЕ

Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, 119333, Россия, г. Москва, ул. Губкина, д.3

e-mail: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

Нанопузырьки (НП) представляют собой заполненные газом полости диаметром обычно менее 200 нм, обладающие уникальными физико-химическими свойствами благодаря своим наномасштабным размерам. В отличие от обычных микропузырьков, НП демонстрируют исключительную стабильность в жидкостях средах, сохраняясь в течение недель или даже месяцев. Чрезвычайно большое отношение площади поверхности к объему НП повышает эффективность переноса газа, что делает их ценными для биомедицинских, экологических и промышленных применений.

Нанопузырьки могут быть получены различными методами, включая ультразвуковую кавитацию, мембранный диффузию и электрохимические процессы [1]. Их применение охватывает множество областей: биомедицина (контрастная визуализация, доставка лекарств, оксигенация тканей); очистка воды (разложение загрязняющих веществ, дезинфекция); сельское хозяйство (усиление роста растений, точная доставка агрохимикатов); горнодобывающая промышленность (улучшенная пенного флотации, очистка поверхности) и др.

В данной работе мы хотим представить новый способ получения НП воздуха в воде. Для детектирования НП были использованы метод динамического рассеяния света (Photocor Compact-Z, Россия), который позволяет измерить размер нанообъектов в жидкости и метод ультрамикроскопии (NP Counter, Россия) [2], который, благодаря специальному освещению образца лазером (аналог темнопольного метода в оптической микроскопии), позволяет визуализировать нанообъекты в жидкости, наблюдать за их движением и измерить их численную концентрацию.

Предлагаемый новый метод получения нанопузырей воздуха в воде заключается в фильтровании небольшого объема (2-3 мл) дистиллированной, деионизированной, очищенной методом обратного осмоса воды (медицинская вода для инъекций Солофарм) через сухой шприцевой фильтр с диаметром пор 20 нм. Для получения НП был использован шприцевой фильтр Whatman Anotop с мембраной Anopore. При фильтровании приходилось прикладывать усилия к поршню шприца, чтобы продавить воду через фильтр. Сразу после фильтрования часть образца воды около 1 мл помещалась в кювете в прибор динамического рассеяния света ДРС, а другая часть (около 1 мл) в отдельной кювете в прибор ультрамикроскопии. Каждую минуту проводили измерения интенсивности рассеянного света, корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света (гидродинамический радиус НП) и численной концентрации НП.

По всей видимости, при фильтровании воды через сухой фильтр, когда в порах фильтра содержится некоторое количество воздуха, происходит формирование НП. Их размер и концентрация таковы, что сразу после фильтрования детектирование их методами ДРС и ультрамикроскопии происходит на грани чувствительности использованных в исследовании приборов и, соответственно, эти параметры измеряются с невысокой точностью. Однако через несколько минут, размер и концентрация НП увеличивается, что приводит к увеличению рассеяния лазерного излучения на НП, что в свою очередь приводит к повышению точности и достоверности измерений. Исследования показали, что концентрация НП со временем падает, уже через сутки она уменьшается на порядок.

[1] L. Zhou, S. Wang, L. Zhang и J. Hu, Generation and stability of bulk nanobubbles: A review and perspective, Current Opinion in Colloid & Interface Science, 53, 101439, (2021).

[2] Описание метода ультрамикроскопии: [сайт]. URL: <http://npcounter.ru/> (дата обращения: 01.09.2025).

ВЛИЯНИЕ АКУСТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ИЗ ПОДЗЕМНОГО ХРАНИЛИЩА МЕТАНА

Лесин В.И., Сафарова Е.А., Курьяков В.Н.

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, ул.Губкина, 3

e-mail: lesinvi@ipng.ru

Исследовано влияние колебаний давления акустического диапазона частот на фазовый состав, водородный показатель и окислительно-восстановительные свойства коллоидного водного раствора из подземного хранилища метана. Показано экспериментально, что вибровоздействие вызывает разрушение на фрагменты коллективных структур коллоидных частиц – агрегатов фрактального строения, что вызывает снижение редокс-потенциала - Eh и рост водородного показателя-Ph благодаря поступлению в раствор ионов, захваченных агрегатами. Инициированные кратковременным акустическим воздействием изменения параметров водного раствора во времени определяются кинетическими процессами формирования и оседания агрегатов; параметры достигают предельных значений через несколько часов после прекращения воздействия, что вызвано низкими значениями коэффициентов диффузии коллоидных частиц. Поскольку агрегаты коллоидных частиц разрушаются как под действием напряжений сдвига, вызываемого течением раствора под действием статического градиента давления, так и под действием постоянных и переменных электрических и магнитных полей, то любое физическое (в том числе акустическое), или химическое воздействие, разрушающие агрегаты, вызывает аналогичные изменения физико-химических свойств коллоидных растворов [1,2]. Эта особенность агрегатов позволяет использовать любое из вышеупомянутых воздействий для адекватного моделирования процессов заполнения/отбора газов в подземных хранилищах, не прибегая к использованию высоких давлений в лабораторном оборудовании. Полученные экспериментальные результаты дополняют модель возникновения электрического потенциала течения (перемещения одной фазы относительно другой) путем учета разрушения/ образования подвижной твердой фазы, присутствующей в растворе в форме агрегатов коллоидных частиц фрактального строения. Благодаря электрическим, магнитным, химическим и механическим свойствам коллоидных частиц, составляющим фрактальные агрегаты, изменения редокс-потенциалов и водородных показателей, сопровождающих повышение/ снижение давления при закачке/отборе водорода, можно моделировать не только путем использования высоких градиентов давления, но и используя слабые электрические и акустические воздействия.

- [1] В.И.Лесин. Роль коллоидных частиц в воздействии электромагнитных полей и напряжений сдвига на вязкость и фильтрацию нефти и воды. Технологии нефти и газа. №1, С. 34-39, 2024.
[2] Sontag R.C., Russel W.B. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stresses: I. Shear experiments. Journal of Colloid and Interface Science. V. 113, № 2, P. 399-413, 1968
[3] В.И.Лесин, Е.А.Сафарова, В.Н. Курьяков Изменение физико-химических свойств подземных коллоидных водных растворов под воздействием акустических колебаний. Технологии нефти и газа. №6, в печати, 2024.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ИОНОВ H_3O^+ И OH^- В ВОДЕ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Негодин В.Д.

Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)

e-mail: negodin.vd@phystech.edu

С помощью метода молекулярной динамики исследован перенос протона в воде и его воздействие на подвижность молекул воды и ионов H_3O^+ и OH^- в воде. Моделирование проводилось с использованием реакционного силового поля ReaxFF [1, 2], которое от классических силовых полей отличается тем, что позволяет моделировать химические реакции, включая протонный перенос, за счет динамического создания и изменения химических связей. Были смоделированы системы чистой воды и воды с одним добавленным ионом H_3O^+ или OH^- .

Коэффициенты диффузии вычислялись с использованием соотношения Эйнштейна:

$$6Dt = (\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle)$$

где D — коэффициент диффузии, t — время, $(\langle |\Delta r(t)|^2 \rangle)$ — средний квадрат смещения молекулы или иона относительно начального положения от времени. Усреднение проводилось по всем молекулам в системе и по независимым начальным положениям молекул. Моделировались конечные системы в периодических граничных условиях.

Моделирование систем молекул воды и ионов H_3O^+ и OH^- в воде проводилось в широкой области фазовой диаграммы воды: от 0.1 до 300 МПа и от 300 до 440К в области, которая соответствует жидкой воде. Для коэффициента самодиффузии молекул воды обнаружена зависимость от давления. Для коэффициентов диффузии ионов не удалось зарегистрировать изменений в зависимости, превышающих ошибку вычисления каждого значения коэффициента диффузии. Таким образом, получена температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде, справедливая в широком диапазоне давлений от 1 до 300 МПа.

Проведено сравнение с экспериментальными данными. Для коэффициентов самодиффузии воды вдоль всей кривой насыщения воды выявлено хорошее согласие расчётных и экспериментальных [3, 4] данных за исключением низкотемпературной области. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии ионов H_3O^+ и OH^- в воде доступны только при нормальных условиях [5] — результаты вычислений демонстрируют отклонение от экспериментальных данных в 1,5 раза для ионов H_3O^+ и в 3 раза для ионов OH^- .

На всем интервале изученных температур значения коэффициентов диффузии ионов превышают соответствующие значения для коэффициентов самодиффузии воды, что объясняется вкладом механизма переноса протона в общее движение ионов. С ростом температуры относительный вклад механизма Гrottуса снижается, о чём свидетельствует сближение коэффициентов диффузии молекул воды и ионов при высоких температурах.

Также установлено, что температурная зависимость всех коэффициентов диффузии является линейной в арениусовых координатах. Из наклонов полученных прямых вычислены энергии активации диффузии. Обнаружено, что наибольшая энергия активации диффузии — у молекул H_2O , а наименьшая — у ионов H_3O^+ .

Проводится сравнение с аналогичными замерами в тяжёлой воде D_2O и воде с добавлением ионов D_3O^+ и OD^- .

Выражаю благодарность Г. Э. Норману и А. В. Ланкину за постановку задачи и научное руководство.

- [1] A. C. T. van Duin [et al.], ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons, *The Journal of Physical Chemistry A*, V. 105, P. 9396–9409 (2001).
- [2] W. Zhang, A. C. T. van Duin, Second-Generation ReaxFF Water Force Field: Improvements in the Description of Water Density and OH-Anion Diffusion, *The Journal of Physical Chemistry B*, V. 121, P. 6021–6032 (2017).
- [3] J. H. Simpson, H. Y. Carr, Diffusion and Nuclear Spin Relaxation in Water, *Physical Review*, V. 111(5), P. 1201–1202 (1958).
- [4] K. Yoshida, N. Matubayasi, M. Nakahara, Self-diffusion coefficients for water and organic solvents at high temperatures along the coexistence curve, *Journal of Chemical Physics*, V. 129, 214501 (2008).
- [5] T. S. Light [et al.], The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water, *Electrochemical and Solid-State Letters*, V. 8, P. E16–E19 (2005).

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НАНОФРАГМЕНТОВ РЕАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ КАК БАЗИС И КРИТЕРИЙ КОРРЕКТНОСТИ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ МАКРОМОДЕЛЕЙ

Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

e-mail: jvnovakovskaya@gmail.com

Любые модельные нанофрагменты кардинально отличаются по свойствам и усредненным характеристикам от реальных макросистем. Однако, в случае водородно-связанных систем, в особенности водных, информация о строении, структурной (не)жесткости, колебательной динамике и энергетических характеристиках (включая энергии возбуждения, ионизации и структурной реорганизации) таких фрагментов позволяют либо непосредственно оценивать те свойства макрообъектов, которые определены их локальным откликом на внешние воздействия (например, спектральный отклик), либо (при необходимости учета влияния окружения) строить зависимости искомой величины от пространственного размера системы и экстраполировать их к интересующим значениям.

В случае, когда необходима информация о структурных особенностях систем (таких как область предпочтительной локализации определенных частиц, степень и характер локальной структурированности сетки H-связей) то ключевая базовая информация может быть получена в результате неэмпирических стационарных и динамических расчетов модельных наносистем, включающих не менее двух сольватных слоев вокруг изучаемой инородной частицы. Такая возможность была проиллюстрирована нами ранее [1] и в полной мере использована в недавней работе [2, 3], посвященной уточнению модели нанопузырьков, стабилизированных ионами.

Были определены области наиболее вероятной локализации ионов гидрокарбоната, гидроксония, хлора и натрия. Дополнительно были сопоставлены структурно-энергетические характеристики состояний избыточных электронов в таких жидкых системах.

С учетом оцениваемой подвижности различных ионов была предложена модель (качественно представленная на рис. 1), которая позволила объяснить результаты спектральных экспериментов.

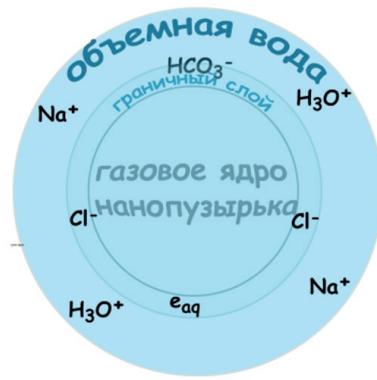


Рисунок 1. Схематичное представление областей локализации различных частиц в границных слоях нанопузырьков и вокруг них в воде.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

- [1] Yu. V. Novakovskaya, Flexibility and Regularity of the Hydration Structures of Ions by an Example of Na^+ : Nonempirical Insight, Journal of Physical Chemistry B, 26 (45), p. 8434-8448 (2022).
- [2] N. F. Bunkin, Yu. V. Novakovskaya, R. Y. Gerasimov, B. W. Ninham, S. A. Tarasov, N. N. Rodionova, G. O. Stepanov, Resonant Oscillations of Ion-Stabilized Nanobubbles in Water as a Possible Source of Electromagnetic Radiation in the Gigahertz Range, International Journal of Molecular Sciences, 26 (14), 6811 (2025).
- [3] Yu. V. Novakovskaya, N. F. Bunkin, S. A. Tarasov, N. N. Rodionova, A. O. Petrova, G. O. Stepanov, The Fate of Secondary Electrons in Water upon High-Energy Electron Impact: Changes in the Presence of Nanobubbles, International Journal of Molecular Sciences, (2025), in press.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ДИНАМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

e-mail: jvnovakovskaya@gmail.com

Свойства и динамика водных растворов, в том числе кинетика реализуемых в них процессов, в существенной степени предопределены характером связей между частицами воды и растворенных веществ. Последние могут по-разному встраиваться в сетку водородных связей молекул воды, промотируя возникновение в ней нанодефектов или, наоборот, способствуя «заращиванию» таких дефектов. Механическое воздействие на водный раствор, например, посредством перемешивания, создает дополнительные градиенты плотности вещества и, таким образом, дополнительные относительно протяженные дефекты. В зависимости от пространственной структуры дефектов они могут иметь большие или меньшие времена жизни и, соответственно, по-разному влиять на реализуемые в водном растворе процессы.

Достаточно большие дефекты, такие как нанопузьрики, стабилизированные ионами, могут качественно изменить кинетику процесса. Именно это было обнаружено в нашей недавней работе [1] при изучении спектрального отклика образцов воды, облученных пучком высокозенергетических электронов. Для интерпретации выявленных особенностей были привлечены данные квантовохимических расчетов кластерных систем, имитирующих фрагменты граничных слоев вокруг нанополостей в сетке водородных связей и локализующих избыточные (вторичные низкоэнергетические) электроны. Было показано, что в зависимости от состава жидкой фазы (изолированная чистая вода; вода, находящаяся в равновесии с атмосферой и, следовательно, насыщенная, в том числе, диоксидом углерода; и вода, содержащая растворенный хлорид натрия) изменяются области предпочтительной локализации вторичных электронов и их энергетическое состояние (что отражается на энергиях возбуждения и энергиях отрыва электронов). Это позволило модифицировать простую двухстадийную кинетическую схему генерации и фотовозбуждения вторичных электронов. Результирующие трехстадийные схемы (характеризующиеся наличием дополнительной стадии или обратимостью одной из существующих) и отвечающие им кинетические уравнения легли в основу объяснения более медленного спада интенсивности поглощения электромагнитного излучения с энергией ~ 2 эВ и более высокой интегральной интенсивности измеряемого спектрального отклика образцов, насыщенных нанопузьриками.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания «Молекулярное строение и надмолекулярная организация индивидуальных веществ, гибридных и функциональных материалов» (121031300090-2).

[1] Yu. V. Novakovskaya, N. F. Bunkin, S. A. Tarasov, N. N. Rodionova, A. O. Petrova, G. O. Stepanov, The Fate of Secondary Electrons in Water upon High-Energy Electron Impact: Changes in the Presence of Nanobubbles, International Journal of Molecular Sciences, 2025, in press.

МЕХАНИЗМ ПОДАВЛЕНИЯ РЕКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЛЬДА ЧЕРЕЗ САМООРГАНИЗАЦИЮ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ В НАНОЧАСТИЦЫ

Орехов М.А.^{1,2}

1 - Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет)
141701, Россия, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

2 - Объединенный институт высоких температур РАН,
125412, Россия, Москва, ул. Игорская 13, строение 2

e-mail: maksim.orekhov@phystech.edu

Рекристаллизация льда – рост крупных зёрен льда за счёт мелких – может подавляться некоторыми малыми молекулами. Для ингибирования этого процесса применяют макромолекулы (белки, полимеры) и малые органические молекулы (аминокислоты, сахара). Механизм действия антифризных белков изучен достаточно хорошо, тогда как физические механизмы работы малых молекул оставались неясными.

На основе имеющихся массивов экспериментальных данных [1-3] и проведенных молекулярно динамических расчетов разработан механизм подавления рекристаллизации низкомолекулярными соединениями. Мы показываем, что подавление рекристаллизации малыми молекулами обусловлено коллективным механизмом: молекулы самоорганизуются в наночастицы, которые связываются с поверхностью зёрен льда и блокируют рекристаллизацию (рисунок 1). Показано, что растворимость и энергия связывания наночастиц с льдом являются ключевыми параметрами, определяющими эффективность подавления рекристаллизации. Разработана общая модель, которая количественно описывает ингибирование рекристаллизации льда малыми молекулами и согласуется с широким набором экспериментальных данных.

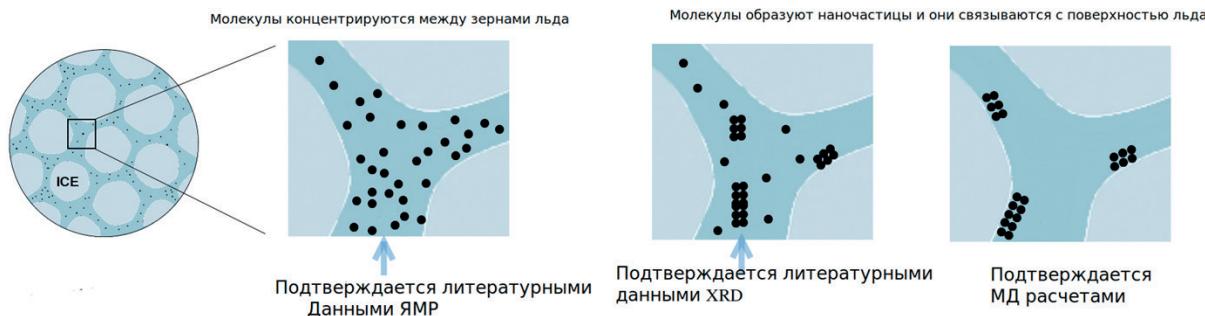


Рис. 1. Схема предлагаемого механизма подавления рекристаллизации льда малыми молекулами.

Концентрирование органических молекул между зернами льда и их выпадение в осадок подтверждается литературными экспериментами (ЯМР [2] и рентгеновская дифракция [3]). Для подтверждения последнего этапа нами были проведены молекулярно динамические расчеты связывания органических наночастиц с поверхностью льда. Показано, что энергия связывания коррелирует с экспериментальной эффективностью подавления рекристаллизации. Использовался имеющийся в литературе массив экспериментальных данных по рекристаллизации льда (DOLMEN) [1] и имеющиеся в базах CCDC структуры органических кристаллов.

На основе полученной модели проведен высокопроизводительный виртуальный скрининг низкомолекулярных ингибиторов рекристаллизации льда. Отобраны молекулы обладающие низкой растворимостью (для образования наночастиц) и высокой энергией связывания образуемых наночастиц с поверхностью льда.

[1] Matthew T. Warren et al Data-driven discovery of potent small molecule ice recrystallisation inhibitors Nat. Commun. 15, 8082 (2024).

[2] Leah E. McMunn et al Probing the Mechanism of Action of Small-Molecule Ice Recrystallization Inhibitors Using Proton Nuclear Magnetic Resonance Relaxation J. Phys. Chem. Lett. 14, 6043–6050 (2023).

[3] Prakash Sundaramurthy and Raj Suryanarayanan Trehalose Crystallization During Freeze-Drying: Implications On Lyoprotection J. Phys. Chem. Lett., 1, 510–514 (2010).

ОСНОВЫ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ МАТРИЦЫ ФОРМЫ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СИСТЕМЫ

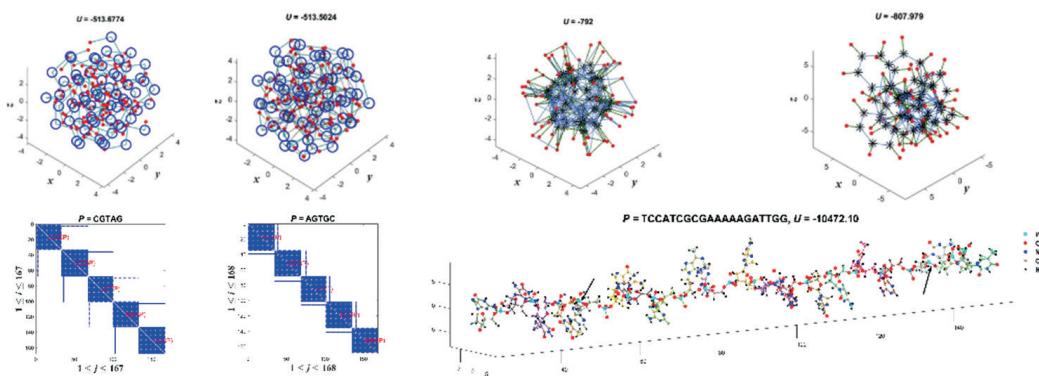
Плохотников К.Э.^{1,2}

¹Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова

²Финансовый университет при Правительстве РФ

e-mail: psygma@yandex.ru

Ранее автором был разработан алгоритм решения уравнения Шредингера, описывающего произвольную молекулярную систему (кластер). Он был представлен в виде статистического генератора решений уравнения Шредингера [4]. Обнаружилось, что при одной и той же энергии диссоциации молекулярной системы потенциальное количество решений неограниченно. Это было продемонстрировано на примере численного моделирования для ряда кластеров воды. С другой стороны, уравнение Шредингера — уравнение в частных производных, оно и должно иметь множество решений. Возникла проблема выбора решения из набора допустимых, т.е. как возможно существование вполне определенных конфигураций атомов кластера, например, воды в пространстве [3]? Другими словами, как осуществить управление числом решений (изомеров, конформаций), которые описывают пространственные конфигурации атомов (молекул) кластера? Для изучения проблемы выбора «подходящих» конфигураций кластера использован метод молекулярной динамики. Центральным объектом исследования выступила потенциальная энергия молекулярной системы. Построена вся цепочка многочастичных потенциалов для описания произвольного кластера [2]. Было введено новое понятие «матрицы формы» или «морфы» [1]. Матрица формы, точнее ее варьирование обеспечивает искомое управление числом конформаций атомов кластера в качестве равновесных. В идеале пространственная геометрия атомов кластера, его потенциальная энергия, а также матрица формы согласуются таким образом, чтобы обеспечить вполне определенное число равновесных конфигураций кластера. В докладе обсуждается механизм образования матрицы формы молекулярных систем, когда взаимодействие описывается бинарным потенциалом типа Ми (Леннарда-Джонса). Рассмотрен совместный поиск минимума потенциальной энергии для кластера в физическом пространстве и его морфы в пространстве формы. В качестве иллюстрации предлагаемого подхода в описании молекулярных систем рассмотрены: кластеры воды, бензола, а также модель молекулы ДНК. Ниже приведены итоги моделирования в виде равновесных конфигураций кластера воды, бензола и молекулы ДНК.



[1] К.Э. Плохотников, Определение матрицы формы мультиатомного кластера// Математическое моделирование, 2024, т.36, №6, с.153–169; DOI: <https://doi.org/10.20948/mm-2025-06-10>.

[2] К.Э. Плохотников, О множестве локально равновесных конфигураций потенциальной энергии мультиатомного кластера// Ученые записки физического факультета Московского университета (УЗФФ), 2024, №5, 2450101, с.1–19; <http://uzmu.phys.msu.ru/file/2024/5/2450101.pdf>.

[3] К.Э. Плохотников, Проблема выбора решений при классическом формате описания молекулярной системы// Компьютерные исследования и моделирование, 2023, т.15, №6, с.1573 — 1600; DOI: 10.20537/2076-7633-2023-15-6-1573-1600; <http://crm.ics.org.ru/journal/article/3413/>

[4] К.Э. Плохотников, О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера// Математическое моделирование, 2022, т.34, №12, с.75-90; DOI: 10.20948/mm-2022-12-05

НОВЫЙ МЕТОД КОРРЕЛЯЦИИ И ПРЕДСКАЗАНИЯ ЭНЕРГИЙ ГИББСА ВОДНЫХ ИОНОВ ПРИ ВЫСОКИХ Т И Р

Плясунов А.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН)

119334 Москва ул. Косыгина 19, Россия

e-mail: plyasunov@geokhi.ru

Для термодинамического моделирования технологических и природных процессов, протекающих в водных растворах при высоких температурах, необходимы величины стандартных (т.е. при бесконечном разбавлении в воде) парциальных мольных энергий Гиббса водных ионов, G_2^0 . Вычисление этих энергий Гиббса в изобарических условиях требует взятия двух интегралов, содержащих $C_{p,2}^0$, т.е. парциальные мольные изобарные теплоёмкости ионов, для расчёта приращения энталпии и энтропии. Первые попытки экстраполяций энергий Гиббса водных ионов, предпринятые 60 лет назад, использовали модельные представления о температурной зависимости изобарных теплоёмкостей ионов [1-2]. Точный расчёт энергий Гиббса достигался только при температурах не выше 500-550 К, так как при более высоких температурах $C_{p,2}^0$ изменяются весьма сильно (достаточно указать, что при приближении к критической точке воды парциальная изобарная теплоёмкость ионов стремится к бесконечности). Поэтому начиная с 80-х годов прошлого века практически все термодинамические модели для вычисления G_2^0 водных ионов при высоких Т базируются на другом подходе - на электростатической модели Борна [3-4]. Однако экспериментальные величины диэлектрической постоянной воды измерены только до 873 К, что препятствует вычислению энергий Гиббса ионов при высоких температурах. Нами предлагается новый способ корреляции и экстраполяции G_2^0 ионов, предполагающий простую температурную зависимость парциальной мольной изохорной теплоёмкостей ионов, $C_{v,2}^0$. Как выведено в работе [5], пересчёт величин $C_{v,2}^0$ в величины $C_{p,2}^0$ может быть выполнен при условии, что известны парциальные мольные объёмы ионов, V_2^0 , как функции T и P . Метод расчёта V_2^0 при температурах от 373 до 1500 К и при плотности воды вплоть до 1.5 г см⁻³ предложен нами [6]. На основе международной формулировки для константы ионизации воды [7] как функции температуры (до 1273 К) и плотности воды (до 1.25 г см⁻³) проанализировано поведение $C_{p,2}^0$ и $C_{v,2}^0$ для электролита НОН в широком интервале температур и давлений. Показано [8], что $C_{v,2}^0$, в отличие от $C_{p,2}^0$, меняется весьма слабо от 450-500 К вплоть до 1300, независимо от давления/плотности воды. Полагаем, что использование $C_{v,2}^0$ как основного корреляционного параметра, позволит вычислить энергии Гиббса водных ионов при температурах от 373 до 1500 (2000) К и давления 10 ГПа (т.е. для плотности воды вплоть до 1.5 г см⁻³). Показано, как определить параметры предлагаемого подхода из экспериментальных данных по $C_{p,2}^0$ и V_2^0 , даже если они доступны при температурах не более 550 К и давлениях не более 40 МПа, для того, чтобы рассчитать константы ионизации H₂O, CO₂, NH₃ в гораздо более широком интервале параметров состояния.

- [1] C.M. Criss, J.W.Cobble, The thermodynamic properties of high temperature aqueous solutions. IV. Entropies of the ions up to 200°C and the correspondence principle, *J. Amer. Chem. Soc.*, 86, 5385–5390, (1964).
- [2] И.Л. Ходаковский, Термодинамика водных растворов электролитов при повышенных температурах (энтропии ионов в водных растворах при повышенных температурах), *Геохимия*, 57-63, (1969).
- [3] M. Born, Volumen und Hydratationswärme der Ionen. *Z. Phys.*, 1, 45-48, (1920).
- [4] H.C., Helgeson, D.H. Kirkham, G.C. Flowers, Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb. *Amer. J. Sci.*, 281, 1249–1516, (1981).
- [5] D. Ben-Amotz, B. Widom, Generalized solvation heat capacities, *J. Phys. Chem. B*, 110, 19839–19849, (2006).
- [6] A.V. Plyasunov, E.V. Cherkasova, Partial molar volumes of 1-1 electrolytes at high T and P: correlations and predictions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 389, 1 68-185 (2025).
- [7] Arcis, H., Bachet, M., Dickinson S., Duncanson, I., Eaker, R. W., Jarvis, J., Johnson, K.; Lee, C. A., Lord, F., Marks, C., Tremaine, P.R., Revised parameters for the IAPWS formulation for the ionization constant of water over a wide range of temperatures and densities, including near-critical conditions, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 53, 023103, (2024).
- [8] Plyasunov, A.V., A novel method for correlating/predicting the thermodynamic properties of aqueous ions at high T and P, *Chemical Geology*, 602, 122756, (2025).

АКТИВНОСТЬ ВОДЫ КАК ИНДИКАТОР СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ГЛУБОКИХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ (NADES)

Постников Е.Б.¹, Ванина А.С.¹, Сычев А.В.¹, Васяк М.², Хоражевский М.³

1- Курский государственный университет, ул. Радищева, 33, Курск 305000, Россия

2- Лодзинский университет, ул. Поморска, 165, Лодзь 90-236, Польша

3- Силезский университет в Катовицах, ул. Школьна, 9, Катовице 40-006, Польша

e-mail: postnikov@kursksu.ru

Глубокие эвтектические растворители (DES) V типа, также известные как пригодные глубоко эвтектические растворители (NADES) – так как их компоненты зачастую биохимическое происхождение, привлекают активное внимание в контексте «зеленой химии», физиологией растений и технологиями, связанными с растительным сырьем [1]. Гидрофильные NADES, для синтез которых требует включения малого количества воды, или же их разведение водой требуется для снижения вязкости в практических приложениях, оставляют открытым целый ряд вопросов о теоретическом базисе их свойств как существенно нерегулярных тройных водных растворов с существенным влиянием водородных связей между слагающими их молекулами.

Данный доклад, базирующийся на материале готовящейся к печати публикации [2], а также последующих исследованиях, обращается к возможности обращения к указанной проблеме путем анализа активности воды над такими NADES, представленными в качестве примеров различными сахарами (например, глюкозой, фруктозой и т.п.) и органическими кислотами (например, лимонной), что является привлекательным с точки зрения того, что данный параметр легко измерим экспериментально и допускает эффективное термодинамическое моделирование.

Первый рассмотренный вопрос – выявление свойств формы эвтектической диаграммы, что является достаточно громоздким для тройных водных растворов в применении стандартной калориметрической техники развитой для бинарных DES, исследуя, вместо этого, эвтоническую диаграмму на основе измерения активности воды. Аргументировано, что соответствующие результаты дают возможность обсудить вопрос о предсказуемости искомой диаграммы на основе неидеальных свойств бинарных смесей индивидуальных компонентов с водой. Показано, что с микроскопической точки зрения система двух вложенных подрешеток, формируемых водородными связями. С точки же зрения макроскопической термодинамики, не требуется введения дополнительной феноменологической константы взаимодействия основных компонентов NADES и достаточно оперировать с константами Норриша, известными многих природных компонентов и при нужде легко определимых экспериментально. Это заключение подтверждено в интервале условий, варьирующихся от кривой деликвискенции до больших количеств добавочной воды.

Второй вопрос относится к влиянию разбавления водой на сохранение/разрушение свойств, отличающих DES от регулярных растворов. Продемонстрировано, что изменения в термодинамических фазовых переходах (сдвиг температуры отвердевания, а также переход между стеклообразованием и кристаллизацией), выявляемые дифференциальной сканирующей калориметрией (медленное охлаждение) и быстрым охлаждением в жидком азоте, могут быть сопоставлены со спецификой функциональной зависимости активности воды от ее добавочного количества при стандартных условиях. Это дает метод для контроля границ подходящего разбавления путем простой экспериментальной процедуры.

Наконец, обсуждаются некоторые биофизические приложения развитой физико-химической картины, в частности, в области соотношения между существующими количествами сахаров и слабых органических кислот в растительных тканях.

[1] D.O. Abrançhes, J.A.P. Coutinho, Everything You Wanted to Know about Deep Eutectic Solvents but Were Afraid to Be Told, Current Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, 14, 141-163 (2023).

[2] E.B. Postnikov, A.S. Vanina, M. Wasiak, A.V. Sychev, M. Chorążewski, Molecular thermodynamics of aqueous systems: Binary and ternary solutions/mixtures (Royal Society of Chemistry), Thermodynamic properties of natural deep eutectic solvents and their aqueous solutions exemplified by fructose-citric acid-water mixtures (2026, in press).

ВЛИЯНИЕ СОЛЕНОСТИ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ МЕЖДУ УГЛЕВОДОРОДАМИ И СОЛЕВЫМИ РАСТВОРАМИ

Смирнов О.М.¹ Писарев В.В.^{1,2}

1- Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

2- Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия

e-mail: smirnov.om@phystech.edu

В последние десятилетия повысилась актуальность третичных методов нефтедобычи, к которым относится закачка морской воды или солевых растворов. Изменение капиллярных сил на границе с растворами сдвигает равновесное состояние в пористой среде, что приводит к повышению извлечения нефти из микропор. Поверхностные свойства меняются в зависимости от состава раствора, что делает привлекательным использование методов симуляции для их предсказания.

Из-за сложности в разработке поляризуемых силовых полей, большинство моделей неполяризуемы, из-за чего они не учитывают в полной мере электронный вклад в диэлектрическую постоянную среды. Одним из перспективных подходов для компенсации этого эффекта является масштабирование ионных зарядов в водном растворе, реализованное в силовом поле Madrid-2019 [1].

В данной работе методом молекулярной динамики исследована применимость расширенного поля Madrid-2019 [2] для изучения поверхностных эффектов на границе раздела водного раствора галогенидов с углеводородами. Для моделирования использовался программный пакет LAMMPS [3]. Межатомное взаимодействие углеводородов описывалось беззарядовой моделью TraPPE-UA [4].

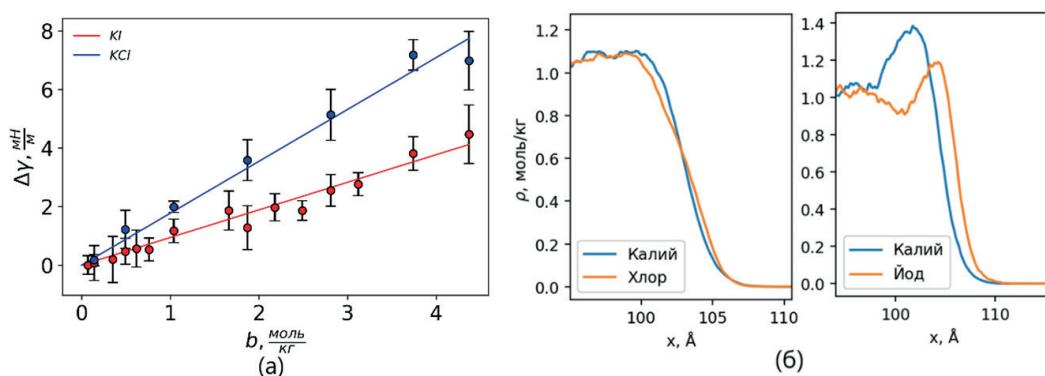


Рис. 1. а) Зависимости избыточного поверхностного натяжения, и б) массовые профили плотности на межфазной границе растворов хлорида и иодида калия с н-додеканом

Избыточное поверхностное натяжение продемонстрировало линейную зависимость от моляльности раствора, сойдясь с экспериментальными данными для большинства солей. Массовый профиль плотности системы также демонстрирует адсорбцию ионов на межфазной границе с углеводородами, но не передаёт в полной мере эффект, предсказываемый теоретически.

[1] I.M. Zeron, J.L.F. Abascal, C. Vega, A force field of Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, and (SO₄)²⁻ in aqueous solution based on the TIP4P/2005 water model and scaled charges for the ions, *J. Chem. Phys.*, 151(13), 134504 (2019), DOI: 10.1063/1.5121392.

[2] S. Blázquez et al., The Madrid-2019 Force Field for Electrolytes in Water Using TIP4P/2005 and Scaled Charges: Extension to the Ions F⁻, Br⁻, I⁻, Rb⁺, and Cs⁺, *J. Chem. Phys.*, 156(4), 044505 (2022), DOI: 10.1063/5.0071234.

[3] A. P. Thompson et al., LAMMPS — a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales, *Comput. Phys. Commun.*, 271, 108171 (2022), DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.

[4] M.G.Martin, J.I. Siepmann, Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes, *J. Phys. Chem. B.*, 102(14), 2569–2577 (1998), DOI: 10.1021/jp972543.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В МИКРООБЪЕМАХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Тытик Д.Л.¹, Кузьмин В.И.², Суворова О.В.¹, Кабанова В.А.¹

1 - ИФХЭ РАН, 119991 Москва, Ленинский пр. 31

2 - РГУ (МИРЭА), 119454 Москва, просп. Вернадского 78

Водные растворы природных красителей (кверцетин) в обратных мицеллах (ОМ) популярная физико-химическая система при химическом синтезе наночастиц металлов [1]. Исследование оптическими методами высокого разрешения кинетики химической реакции в ОМ, позволяет «наблюдать» процессы не доступные для регистрации в макросистемах, когда вода в ОМ переходит в связанное состояние, что может повлиять, например, на процесс переноса заряда и, как следствие, на ход реакции восстановления ионов металла (рис.1).

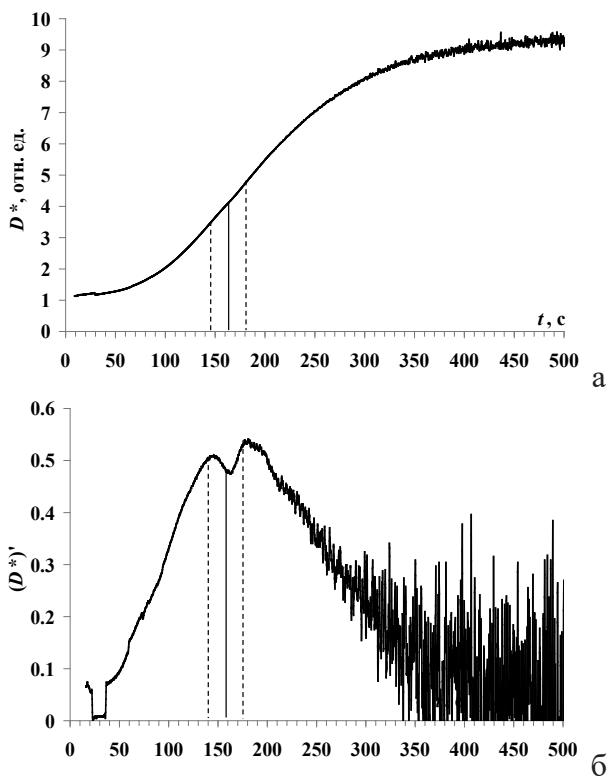


Рис.1. Кинетическая кривая химического синтеза НЧ серебра в обратных мицеллах (а).
Первая разность для кинетической кривой – кривая скорости (б)

Вместо унимодального распределения (для кривой скорости), характерного для моделей ограниченного роста наблюдается бимодальное распределение с точкой минимума. И.Р. Пригожин рассматривал такие процессы как реализацию флуктуаций при существовании разных механизмов кинетики процесса слева и справа от точки неравновесного «фазового» перехода [2]. Характер кривой, по-видимому, указывает на поляризацию процесса химического синтеза наночастиц серебра, когда на начальной стадии процесс реализуется без действия лимитирующих факторов (подвод реагентов), а на второй эти факторы начинают доминировать.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

[1] В.И. Кузьмин, А.Ф. Гадзаов, Д.Л. Тытик, С.А. Бусев, В.В. Высоцкий, О.В. Суворова, А.А. Ревина, Релаксация физико-химических процессов при химическом синтезе наночастиц серебра в обратно мицеллярных растворах, Журнал физической химии, том 94, № 2, с. 265–275 (2020).

[2] И.Р. Пригожин От существующего к возникающему. Время и сложность в физических науках. М.: Наука, 1985. 328 с.

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ В ПРОТОЧНЫХ КАНАЛАХ

Федосеев Т.В.^{1,2*}, **Богородский С.Э.**¹, **Богдан Т.В.**^{1,3}, **Машенко Н.В.**¹, **Богдан В.И.**^{1,3}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук, Россия, 119991, Москва, ленинский проспект, 47

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)», Россия, 117303, город Москва, Керченская ул., д.1а к.1

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Химический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские Горы, д.1 стр. 3

e-mail: vfkbuyec@gmail.com, vibogdan@gmail.com

В работе представлен экспериментальный и теоретический анализ фазовых переходов в бинарной смеси вода–этанол в пусловиях изобарического проточного нагревания. Актуальность задачи обусловлена необходимостью разработки быстрых методов определения параметров сверхкритического перехода смесей для проектирования микроканальных реакторов и экстракционных аппаратов.

Эксперименты проведены на установке проточного типа с U-образным нагреваемым участком переменного сечения ($d = 2$ мм и 9.2 мм). Смесь подавалась шприцевым насосом при расходах 0.25 и 0.5 мл/мин, давление регулировалось обратным клапаном. Температура регистрировалась погружной термопарой в широком колене канала.

В докритической области наблюдались широкоамплитудные температурные колебания (до 50–60 К), что свидетельствует о развитии двухфазного режима течения [1]. Выделены два предельных случая снарядного режима течения [2]: *жидкоснарядный режим* при низкой скорости (0.25 мл/мин) и *пароснарядный режим* при высокой скорости (0.5 мл/мин). Изменение расхода приводит к инверсии температурных флуктуаций: положительные всплески сменяются отрицательными. В закритической же области температурные кривые становятся слаженными, амплитуда колебаний < 2 К. Исчезает двухфазная область, формируется однородный сверхкритический режим. В диапазоне 230–270 °C фиксируется псевдокритическое «плато», связанное с прохождением через линию Видома. Расчёты по уравнениям состояния Пенг–Робинсона, IAPWS 95 и IUPAC [3–5] подтвердили экспериментальные наблюдения. В докритической области изобары имеют скачок плотности, тогда как в закритической — становятся гладкими. Отклонение экспериментальных плотностей от модельных не превышает $\pm 3\%$. Показано, что переход от двухфазного к сверхкритическому течению сопровождается исчезновением амплитудных температурных колебаний. Максимумы производных плотности и связанных с ними термодинамических коэффициентов (теплоёмкость, коэффициент теплового расширения) могут использоваться для построения линии Видома.

[1] Е.А. Чиннов и др. Режимы двухфазного течения в микро- и миниканалах. Термофизика и аэромеханика, 12, 275–297 (2015).

[2] Y. Taitel, A.E. Dukler, A model for predicting flow regime transitions. AIChE J. 22(1), 47–55 (1976).

[3] E.W. Lemmon, M.L. Huber, M.O. McLinden, NIST REFPROP, version 10.0. NIST, Gaithersburg, 2018.

[4] W. Wagner, A. Pruss, IAPWS-95 formulation. J. Phys. Chem. Ref. Data 31(2), 387–535 (2002).

[5] J.A. Schroeder et al. Fundamental Equation for Ethanol. J. Phys. Chem. Ref. Data 43, 043102 (2014).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ ЛЬДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕЙРОСЕТЕВОЙ МОДЕЛИ И РАЗЛИЧНЫХ ЛОКАЛЬНЫХ ДЕСКРИПТОРОВ

Яшин П.¹, Баганцова Е.¹, Шуплецова А.^{2,1}, Стегайлов В.^{2,1}

1- Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Институтский переулок, дом 9

2- Объединенный институт высоких температур Российской академии наук,
г. Москва, ул. Ижорская, дом 13 строение 2

e-mail: garkul.aa@phystech.edu

В молекулярно-динамических исследованиях водных систем часто бывает сложно определить локальную структуру из-за большого разнообразия известных фаз воды, как кристаллических, так и аморфных. Используемые в настоящее время методы для определения локальной структуры воды достаточно упрощены, имеют низкую точность или не являются универсальными относительно решаемой задачи, поэтому их применимость осложняется неоднозначностью выбора параметров, что приводит к ограничению точности [1].

В данной работе рассматривается использование различных локальных дескрипторов для описания структуры жидкой воды, кристаллических и аморфных льдов, включая недавно открытый аморфный лед средней плотности [2], для решения задачи распознавания этих структур в атомистических моделях. Сравнение проводится путем обучения классической для данного типа задач нейронной сети, входным вектором которой является структура, описываемая одним из дескрипторов. На основе сравнительного анализа разрабатывается оптимальный метод описания локальной атомистической структуры. Данное исследование позволяет выявить наличие признака, способного однозначно идентифицировать аморфный лед средней плотности, что подтверждает уникальность этой новой структуры. В контексте данной проблемы также анализируется эффективность различных типов нейронных сетей и классических методов машинного обучения.

[1] A. Garkul, V. Stegailov, Molecular dynamics analysis of elastic properties and new phase formation during amorphous ices transformations. (2022) // Scientific Reports. 2022. V. 12(1). P. 13325

[2] A. Rosu-Finsen, M. B. Davies, A. Amon, H. Wu, A. Sella, Michaelides, A., & Salzmann, C. G., Medium-density amorphous ice. // Science 2023. V. 379. P. 474-478.

Penkov N.V.	9	Еремчев М.Ю.	61
Yao Xu	12	Желиговская Е.А.	87
Азаров К.В.	49	Зубарев Р.А.	35
Арутюнян А.В.	13	Зуев Ю.	21
Баймлер И.В.	50	Зуева О.С.	88
Барбин Н.	51	Иванова М.И.	62
Благонравов Л.А.	52	Игольников Е.И.	89
Болоцкова П.Н.	53	Калистратова А.	36
Бункин Н.Ф.	54	Ковалев И.А.	63
Ваганова М.А.	55	Козаченко А.Э.	64
Вайнер Ю.Г.	14	Козлов В.А.	65
Вайнер Ю.Г.	56	Козлова А.М.	90
Вандышев Г.К.	85	Кокорин Н.А.	91
Ванина А.С.	15	Кононов Л.О.	22
Васильев В.	32	Крайский А.В.	66
Верлов Н.А.	16	Красновский А.А.	6
Воейков В.	57	Кузьмина Е.	37
Галль И.Р.	33	Курьяков В.Н.	92
Гараев Т.М.	34	Лесин В.И.	93
Горовой Ю.М.	17	Лихачев И.Г.	67
Гриценко В.О.	58	Лобышев В.И.	23
Дегтярева О.	18	Масальский Н.В.	68
Дещеня В.И.	86	Матерова Т.А.	38
Диковская А.О.	59	Махамадиев М.Т.	69
Дорохова А.А.	19	Моисеенко Т.И.	7
Дроздов А.В.	60	Мойса С.С.	70
Евстигнеев М.	20	Негодин В.Д.	94

Никитин А.И.	71	Тимченко С.Л.	79
Новаковская Ю.В.	95, 96	Трутнев Ю.А.	80
Новиков А.	72	Тытик Д.Л.	102
Новиков В.В.	24	Успенская Е.В.	45
Норман Г.Э.	8	Ушаев Р.Х.	46
Орехов М.А.	97	Федорец А.А.	81
Пашовкин Т.Н.	25	Федосеев Т.В.	103
Першин С.М.	73	Харинцев С.	10
Петров Г.В.	39	Ходасевич И.А.	82
Плохотников К.Э.	98	Цинявский Р.Е.	30
Плясунов А.В.	99	Чернега Н.В.	83
Покровский В.С.	40	Шайдулин А.Т.	47
Постников Е.Б.	100	Шуплецова А.	104
Рахманин Ю.А.	26		
Родионова Н.Н.	41		
Слатинская О.В.	27, 74		
Смерчанский П.С.	75		
Смирнов О.М.	101		
Стегайлов В.В.	28		
Степанов С.В.	78		
Степанов Г.О.	76		
Степанов Е.В.	77		
Степанова А.В.	42		
Сыроешкин А.В.	43		
Сычев А.В.	29		
Текуцкая Е.Е.	44		



Физика
Водных
Растворов

