



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ
ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
ОТДЕЛЕНИЕ ПРОБЛЕМ
РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ,
НАНОФИЗИКИ И
ИНФОРМАЦИОННЫХ
ТЕХНОЛОГИЙ

РЭНСИТ:

**РАДИОЭЛЕКТРОНИКА.
НАНОСИСТЕМЫ.
ИНФОРМАЦИОННЫЕ
ТЕХНОЛОГИИ.**

2021, том 13, № 2

ОСНОВАН В 2009 г. - печатное издание
С 2014 г. - печатное и сетевое издание
ВЫХОДИТ ЧЕТЫРЕ РАЗА В ГОД
МОСКВА

Главный редактор

Грачёв В.И.
grachev@cplire.ru

Зам. гл. редактора

Макаров В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Зам. гл. редактора

Губин С.П., д.х.н., ИОНХ РАН

Ответственный секретарь

Беляев Р.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН
belyaev@cplire.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Андреев А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Бушуев В.А., д.ф.-м.н., МГУ

Гуляев Ю.В., д.ф.-м.н., акад.РАН, ИРЭ

Дмитриев А.С., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Илюшин Я.А., д.ф.-м.н., МГУ

Козарь А.В., д.ф.-м.н., МГУ

Колесов В.В., к.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Корнилова А.А., к.ф.-м.н., МГУ

Окопуб А.В., д.ф.-м.н., ИНХ СО РАН

Орешко А.П., д.ф.-м.н., МГУ

Петров И.Б., д.ф.-м.н., ч.-к. РАН, МФТИ

Потапов А.А., д.ф.-м.н., ИРЭ РАН

Русakov В.С., д.ф.-м.н., МГУ

Сипов А.С., д.ф.-м.н., акад.РАН, МИРЭА

Силонов В.М., д.ф.-м.н., МГУ

Солдатов Е.С., д.ф.-м.н., МГУ

Фетисов Ю.К., д.ф.-м.н., МИРЭА

Черепенин В.А., д.ф.-м.н., ч.-к.РАН, ИРЭ

Верона Э., DrSci, Италия

Кавазое Е., DrSci, Япония

Кадыржанов К.К., DrSci, Казахстан

Личэн Цзяо, Ph.D, Китай

Мак Кен Питер Пауль, DrSci, США

Сангаа Дэлег, DrSci, Монголия

Скиртач А., DrSci, Бельгия

Энхтор Л., DrSci, Монголия

ISSN 2218-3000

Журнал зарегистрирован в Министерстве связи и
массовых коммуникаций Российской Федерации.
Свидетельство ПИ №ФС77-38976 от 02.03.2010 г.

Все права защищены. Никакая часть этого издания
не может быть воспроизведена в какой-либо форме
без письменного разрешения издателя.

©РАЕН 2021

АДРЕС РЕДАКЦИИ:

125009 МОСКВА, РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ,
ул. Моховая, 11, корп. 7, к. 218-219,
тел. +7 495 629 3368, факс 495 629 3678 Грачеву В.И.

Отпечатано в типографии "Онлайн-Пресс М"
г. Тверь 170100, ул. Московская, 82.

СОДЕРЖАНИЕ

НАНОСИСТЕМЫ

ОЛЕГ ЯКОВЛЕВИЧ САМОЙЛОВ И ОТРИЦАТЕЛЬНАЯ
ГИДРАТАЦИЯ ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Родникова М.Н. 109

АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЖИДКОСТЕЙ В
ТРЕХМЕРНОМ И ДВУМЕРНОМ ПРОСТРАНСТВАХ

Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Теслюк А.Б., Рыжов В.Н. 111

ПРИРОДА АНОМАЛЬНОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
ОТКЛИКА ЖИДКОЙ ВОДЫ

Хамзин А.А. 119

КАКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ
ЧУВСТВУЕТ МОЛЕКУЛА ДНК?

Маленков Г.Г. 129

ГИДРАТАЦИЯ–ДЕГИДРАТАЦИЯ БЕЛКОВ
ЦИТОСКЕЛЕТА КЛЕТКИ И ПРОБЛЕМА СТАРЕНИЯ

Яшкичев В.И. 137

КОРРЕЛЯЦИЯ ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ И
ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ МОЛЕКУЛ ВОДЫ
В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ

Волошин В.П. 141

АВТОКОРРЕЛЯТОРЫ СКОРОСТИ И
СРЕДНЕКВАДРАТИЧНЫЕ СМЕЩЕНИЯ В БОЛЬШИХ
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЯХ
АРГОНА И ВОДЫ

Наберухин Ю.И., Аникеенко А.В., Волошин В.П. 149

СМЕШАННАЯ СЕТКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В ЖИДКОЙ СИСТЕМЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-
МОНОЭТАНОЛАМИН

Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А. ... 157

ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
МОНОЭТАНОЛАМИНА

Кононова Е.Г., Родникова М.Н., Солонина И.А., Широкова
Е.В. 169

ВСАЛИВАЮЩЕЕ-ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ
СОЛЕЙ КАЛИЯ НА ДВОЙНУЮ ЖИДКОСТНУЮ
СИСТЕМУ ВОДА-Н-БУТОКСИЭТАНОЛ С ЗАМКНУТОЙ
ОБЛАСТЬЮ РАССЛОЕНИЯ

Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. 177

ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР ПО ИЗУЧЕНИЮ
СТРУКТУРЫ ЖИДКИХ РАСТВОРОВ (памяти О.Я.
Самойлова)

Родникова М.Н. 187

IN MEMORIAM

ПАМЯТИ АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА

ИЛЮШИНА 221

CONTENTS

NANOSYSTEMS

OLEG YA. SAMOILOV AND THE NEGATIVE HYDRATION IN AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

Margarita N. Rodnikova 109

THE ANOMALOUS BEHAVIOR OF LIQUIDS IN THREE- DIMENSIONAL AND TWO-DIMENSIONAL SPACES

Yury D. Fomin, Elena N. Tsiok, Anton B. Teslyuk, Valentin N. Ryzhov .. 111

ON NATURE OF THE DIELECTRIC RESPONSE OF LIQUID WATER (REVIEW)

Airat A. Khamzin 119

WHAT PROPERTIES OF NON-ELECTROLYTE SOLUTIONS DOES A DNA MOLECULE FEEL?

George G. Malenkov 129

HYDRATION-DEHYDRATION OF CELL CYTOSKELETON PROTEINS AND THE PROBLEM OF AGING

Vladimir I. Yashkichev 137

CORRELATION OF TRANSLATIONAL AND ROTATIONAL MOVEMENTS OF WATER MOLECULES IN MOLECULAR DYNAMIC MODELS

Vladimir P. Voloshin 141

VELOCITY AUTOCORRELATION FUNCTION AND SELF- DIFFUSION COEFFICIENT IN LARGE MOLECULAR DYNAMICS MODELS OF LIQUID ARGON AND WATER

Yuri I. Naberukhin, Alexander V. Anikeenko, Vladimir P. Voloshin 149

THE MIXED HYDROGEN BONDS NETWORK IN A LIQUID SYSTEM ETHYLENE GLYCOL-MONOETHANOLAMINE

Nikolay K. Balabaev, Galina M. Agayan, Margarita N. Rodnikova, Irina
A. Solonina 157

IR-SPECTROSCOPY OF AQUEOUS SOLUTIONS OF MONOETHANOLAMINE

Elena G. Kononova, Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina,
Ekaterina V. Shirokova 169

SALTING-IN-SALTING-OUT EFFECT OF POTASSIUM SALTS ON THE BINARY LIQUID WATER + N-BUTOXYETHANOL SYSTEM WITH A CLOSED DELAMINATION REGION

Maksim P. Smotrov, Dmitry G. Cherkasov, Konstantin K. Il'in 177

ALL-RUSSIAN SEMINAR ON THE STUDY OF THE STRUCTURE OF LIQUIDS AND SOLUTIONS (IN MEMORY OF O.YA. SAMOILOV)

Margarita N. Rodnikova 187

IN MEMORIAM

IN MEMORY ALEXANDER S. ILYUSHIN 221



**RUSSIAN ACADEMY
OF NATURAL SCIENCES**

DEPARTMENT OF
RADIOELECTRONICS,
NANOPHYSICS AND
INFORMATION TECHNOLOGIES
PROBLEMS

RENSIT:

**RADIOELECTRONICS.
NANOSYSTEMS.
INFORMATION
TECHNOLOGIES.**

2021, Vol. 13, No. 2

FOUNDED IN 2009

4 ISSUES PER YEAR

MOSCOW

Editor-in-Chief

VLADIMIR I. GRACHEV

grachev@cplire.ru

Deputy Chief Editor

Vladimir A. Makarov, DrSci, MSU

Deputy Chief Editor

Sergey P. Gubin, DrSci, IGIC RAS

Executive Secretary

Rostislav V. Belyaev, PhD, IRE RAS

belyaev@cplire.ru

EDITORIAL BOARD

Anatoly V. Andreev, DrSci, MSU

Vladimir A. Bushuev, DrSci, MSU

Vladimir A. Chetepenin, DrSci, c-mRAS, IRE

Alexander S. Dmitriev, DrSci, IRE

Yuri K. Fetisov, DrSci, MIREA

Yuri V. Gulyaev, DrSci, acad.RAS, IRE

Yaroslav A. Ilyushin, DrSci, MSU

Anatoly V. Kozar, DrSci, MSU

Vladimir V. Kolesov, PhD, IRE

Albina A. Kornilova, PhD, MSU

Alexander V. Okotrub, DrSci, SB RAS

Aleksey P. Oreshko, DrSci, MSU

Igor B. Petrov, DrSci, c-m RAS, MIPT

Alexander A. Potapov, DrSci, IRE

Vyacheslav S. Rusakov, DrSci, MSU

Alexander S. Sigov, DrSci, acRAS, MIREA

Valentine M. Silonov, DrSci, MSU

Eugeny S. Soldatov, PhD, MSU

Ikhsamsuren Enkhtor, DrSci (Mongolia)

Yoshiyuki Kawazoe, DrSci (Japan)

Kayrat K. Kadyrzhanov, DrSci (Kazakhstan)

Peter Paul Mac Kenn, DrSci (USA)

Jiao Licheng, Ph.D. (China)

Deleg Sangaa, DrSci (Mongolia)

Andre Skirtach, DrSci (Belgium)

Enrico Verona, DrSci (Italy)

ISSN 2414-1267

The journal on-line is registered by the Ministry
of Telecom and Mass Communications of the
Russian Federation. Certificate El. no. FS77-
60275 on 19.12.2014

All rights reserved. No part of this publication
may be reproduced in any form or by any
means without permission in writing from the
publisher.

©RANS 2020

EDITORIAL BOARD ADDRESS

218-219 of, 7 b., 11, Mokhovaya str.,

125009 MOSCOW, RUSSIAN FEDERATION,

TEL. +7 495 629 3368

FAX +7 495 629 3678 FOR GRACHEV

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.109

Олег Яковлевич Самойлов и отрицательная гидратация ионов в растворах электролитов

Родникова М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://igic.ras.ru/>
Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила 08.06.2021, рецензирована 09.06. 2021, принята 11.06.2021

Аннотация: Представлена информация об О.Я. Самойлове, докторе химических наук, профессоре, авторе открытия явления отрицательной гидратации в растворах электролитов в 1957 году. Кратко изложена суть этого явления.

Ключевые слова: растворы электролитов, гидратация ионов, молекулярно-кинетический подход
PACS 01.60.+q

Для цитирования: Родникова М.Н. Олег Яковлевич Самойлов и отрицательная гидратация ионов в растворах электролитов. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):109-110. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.109.

Oleg Ya. Samoilov and the negative hydration in aqueous electrolyte solutions

Margarita N. Rodnikova

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://igic.ras.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Received June 08, 2021, peer-reviewed June 09, 2021, accepted on June 11, 2021

Abstract: Is presented information about O.Ya. Samoilov, doctor of chemical sciences, professor, the author of the discovery in 1957 of the phenomenon of negative hydration in electrolyte solutions. The essence of this phenomenon is briefly stated.

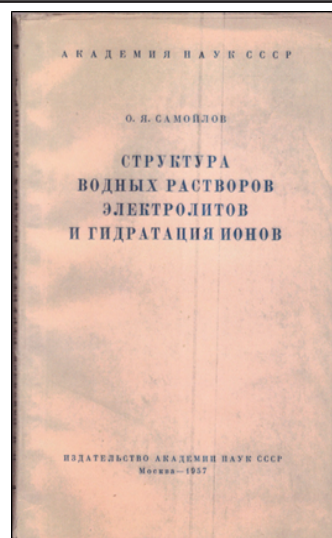
Keywords: electrolyte solutions, ion hydration, molecular kinetic approach

PACS 01.60.+q

For citation: Margarita N. Rodnikova. Oleg Ya. Samoilov and the negative hydration in aqueous electrolyte solutions. *RENSIT*, 2021, 13(2):109-110. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.109.



Профессор О.Я. Самойлов
1921-1980



Двадцать шестого марта 2021 года исполнилось 100 лет со дня рождения выдающегося ученого Олега Яковлевича Самойлова, автора открытия явления отрицательной гидратации – увеличение подвижности молекул воды в гидратной оболочке достаточно больших однозарядных ионов (K^+ , Rb^+ , Cs^+ при нормальной температуре). Это открытие было позже подтверждено методом ЯМР-релаксации на ядрах центральных ионов (Н.Г. Hertz, Р.К. Мазитов), методом рассеяния холодных нейтронов (А.Г. Новиков) и методом молекулярной динамики (компьютерный эксперимент) (А. Geiger, М.Н. Родникова, С.А. Засышкин).

Это очень важное открытие, объяснившее ряд экспериментальных фактов, которые нельзя понять с позиции термодинамики. Например, явление отрицательной вязкости водных растворов солей указанных однозарядных ионов, или поведение ионов Na^+ и K^+ в биологических системах. Приведем пример: «Явление отрицательной и положительной гидратации связано с антагонизмом натрия и калия, наблюдаемом в геологических и биологических процессах. Он проявляется, в частности, в том, что в цитоплазме клеток преобладают ионы калия, а в межклеточной жидкости – ионы натрия. При прохождении нервного импульса ионы натрия входят внутрь аксона, а ионы калия выходят наружу. Соотношение между калием и натрием меняется в ядре развивающейся оплодотворенной яйцеклетки, когда процесс дробления сменяется дифференциацией» (Г.Г. Маленков).

Укажем, что, как и всякая подвижность, отрицательная гидратация зависит от температуры. Обзоры по отрицательной гидратации перечислены в следующем списке:

1. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Наука, 1957.
2. Geiger A. Molecular dynamics simulation study of the negative hydration effect in aqueous electrolyte solutions. Ber. Bunsenges. Phys.Chem., 1981, 85:52-63.
3. Buslaeva MN, Samoilov OYa. Microdynamics of solvation. In: The Chemical Physics of Solvation. Part A. P.391. Elsevier, 1985.
4. Родникова МН. Микродинамика гидратации. В кн.: Метод молекулярной динамики в физической химии. С.235. М., Наука, 1996.
5. Родникова МН. Отрицательная гидратация ионов. Электрохимия, 2003, 39(2):192.

6. Родникова МН, Чумаевский НА. О пространственной сетке водородных связей в жидкостях и растворах. Журн. структ. химии, 2006, т.47. Приложение. S.154.

Открытие явления отрицательной гидратации было сделано О.Я.Самойловым на основе предложенного им молекулярно-кинетического подхода к исследованию жидких растворов, основанного на особенностях физики жидкого состояния вещества – конденсированной, но подвижной фазы. Именно подвижность частиц положена в основу молекулярно-кинетического подхода к жидким растворам, предложенного О.Я.Самойловым.

В этом подходе подчеркивалось, что подвижность частиц в жидкости зависит не от полной энергии взаимодействия частиц, а от изменения ее на малых расстояниях от частицы, т.е. была выявлена роль короткодействующих сил в жидких растворах. Этот подход имел большое значение, как для фундаментальной, так и для прикладной науки о растворах.

Появилось масса последователей, но первым был О.Я. Самойлов, предложивший молекулярно-кинетический подход к исследованиям жидких растворов. Основные позиции этого подхода он опубликовал в 1957 г. в своем выдающемся труде «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов».

Хочется подчеркнуть такое удивительное качество О.Я.Самойлова, как ученого – это его научная интуиция. Она основана не на обширности знаний, не на умении проводить расчеты, а на каком-то удивительном чувстве научной логики и умении думать.

После выхода книги и перевода ее на японский, немецкий и английский языки имя О.Я.Самойлова и его новый подход к изучению жидких растворов стали известны в мировой науке. К нему потянулись ученые люди. Был необходим семинар. Работа семинара О.Я.Самойлова показана в конце выпуска этого номера журнала РЭНСИТ.

Имя О.Я.Самойлова неразрывно связано с НАУКОЙ о жидкостях и жидких растворах.

Родникова Маргарита Николаевна

д.х.н., проф., засл. деятель науки РФ

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

Москва 119991, Россия

rodnikova@igic.ras.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111

Аномальное поведение жидкостей в трехмерном и двумерном пространствах

¹Фомин Ю.Д., ¹Циок Е.Н., ²Теслюк А.Б., ¹Рыжов В.Н.

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, <http://www.hppt.troitsk.ru/>

Москва 108840, Российская Федерация

²Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", <http://www.nrcki.ru/>

Москва 123182, Российская Федерация

E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, anthony.teslyuk@grid.kiae.ru, ryzhov@hppt.troitsk.ru

Поступила 24.04.2021, рецензирована 30.04.2021, принята 04.05.2021

Аннотация: Методом молекулярной динамики исследовались водоподобные аномалии в системе с потенциалом с отрицательной кривизной в области отталкивания в зависимости от параметров потенциала и размерности пространства. Мы исследовали аномалию плотности, диффузии и структурную аномалию и показали, что порядок следования аномальных областей кардинально зависит от ширины отталкивательной ступеньки и размерности пространства. Так, в трехмерной системе при малых значениях ширины ступеньки порядок следования аномальных областей такой же, как в воде, а в двумерной системе - как в жидком кремнеземе. С увеличением ширины ступеньки наблюдается инверсия областей аномалии диффузии и аномалии плотности. Такая необычная последовательность аномальных областей, отличная от воды и жидкого кремнезема, обусловлена исключительно шириной ступеньки и не зависит от размерности пространства.

Ключевые слова: водоподобные аномалии, метод молекулярной динамики, потенциал с отрицательной кривизной, ширина отталкивательной ступеньки, кремнезем

PACS 61.20.Gy, 61.20.Ne, 64.60.Kw

Благодарности: Работа написана при поддержке Российского Научного Фонда (грант 19-12-00092).

Авторы благодарны В.В. Бражкину за интерес к работе, полезные обсуждения различных аспектов статьи и за критическое чтение рукописи.

Для цитирования: Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Теслюк А.Б., Рыжов В.Н. Аномальное поведение жидкостей в трехмерном и двумерном пространствах. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):111-118. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111.

The anomalous behavior of liquids in three-dimensional and two-dimensional spaces

Yury D. Fomin, Elena N. Tsiok, Valentin N. Ryzhov

L.F. Vereshchagin Institute of High Pressure Physics of Russian Academy of Sciences, <http://www.hppt.troitsk.ru/>

Moscow 108840, Russian Federation

E-mail: fomin314@mail.ru, ena314@mail.ru, ryzhov@hppt.troitsk.ru

Anton B. Teslyuk

National Research Centre "Kurchatov Institute", <http://www.nrcki.ru/>

Moscow 123182, Russian Federation

E-mail: anthony.teslyuk@grid.kiae.ru

Received 24 April, 2021, peer-reviewed 30 April, 2021, accepted 04 May, 2021

Abstract: Using a molecular dynamics method water-like anomalies in a core-softened system depending on the potential parameters and space dimension were investigated. We have examined

the anomalies of density, diffusion and structure and have shown that the sequence of anomalous regions cardinally depends on the repulsive step width and space dimension. Thus, in a three-dimensional (3D) system with small values of the step width the sequence of anomalous regions is the same as in water, whereas in a two-dimensional (2D) system – as in liquid silica. With an increase in the step width, an inversion of the regions of the diffusion anomaly and of the density anomaly is observed. Such an unusual sequence of anomalous regions different from water and liquid silica is exclusively caused by the step width and does not depend on the space dimension.

Keywords: water-like anomalies, molecular dynamics method, core-softened potential, repulsive step width, silica

PACS 61.20.Gy, 61.20.Ne, 64.60.Kw

Acknowledgments: The work was written with the support of the Russian Science Foundation (grant 19-12-00092). The authors are grateful to V.V. Brazhkin for his interest in the work, helpful discussions of various aspects of the article, and for critical reading of the manuscript.

For citation: Yury D. Fomin, Elena N. Tsiok, Anton B. Teslyuk, Valentin N. Ryzhov. The anomalous behavior of liquids in three-dimensional and two-dimensional spaces. *RENSIT*, 2021, 13(2):111-118. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.111.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (112)
 2. ИЗУЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ (113)
 3. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТРЕХМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР (114)
 4. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР (116)
 5. ВЫВОДЫ (117)
- ЛИТЕРАТУРА (117)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что некоторые жидкости могут демонстрировать нестандартное, или аномальное поведение. Наиболее известной аномальной жидкостью является вода, у которой обнаружено более семидесяти аномалий [1,2]. Так, кривая плавления обычного льда имеет отрицательный наклон $dT/dP < 0$, плотность воды увеличивается при адиабатическом нагреве до температуры 4 градуса Цельсия (аномалия плотности) и др.

Вода является сложной жидкостью, поведение которой осложнено многими факторами (сеткой водородных связей, возможным существованием перехода жидкость-жидкость в переохлажденной области). Поэтому для изучения аномального поведения жидкостей были предложены более

простые модели, которые тоже демонстрируют аномальное поведение.

Большим классом таких моделей являются системы с потенциалами с отрицательной кривизной (в англоязычной литературе больше распространен термин core-softened potentials). Наиболее простым потенциалом с отрицательной кривизной является потенциал коллапсирующих сфер, введенный Стеллом и Хеммером в статьях [3,4]. Этот потенциал состоит из твердого ядра и отталкивательной ступеньки.

$$U(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \sigma \\ \varepsilon, & \sigma < r \leq \sigma' \\ 0, & r > \sigma', \end{cases} \quad (1)$$

где σ - диаметр твердого ядра, σ' - ширина ступеньки, ε - высота ступеньки.

Поведение системы коллапсирующих сфер изучалось в ряде статей, и было показано, что эта система демонстрирует сложную фазовую диаграмму, сильно зависящую от ширины ступеньки.

Впоследствии было предложено много разных моделей систем с потенциалами с отрицательной кривизной (потенциал Хаглы [5,6], система Леннард-Джонса+Гауссова яма [7] и др.). Наиболее изученной на сегодняшний день является предложенная в наших предыдущих работах система

сглаженных коллапсирующих сфер [8,9,10], которая определяется потенциалом

$$U(r) / \varepsilon = \left(\frac{\sigma}{r} \right) + 0.5(1 - \tanh(k(r - \sigma_1))), \quad (2)$$

где ε и σ задают масштаб энергии и длины, а отношение σ_1/σ определяет ширины ступеньки. Этот потенциал показан на **рис. 1**. В наших работах было произведено изучение фазовых диаграмм системы сглаженных коллапсирующих сфер при нескольких значениях ширины ступеньки в трехмерном пространстве и при $\sigma_1/\sigma = 1.35$ в двумерном. Далее мы будем пользоваться безразмерными единицами, в которых расстояния измеряются в единицах σ , а энергии - в единицах ε . Как и в случае "настоящих" коллапсирующих сфер была обнаружена сильная зависимость фазовой диаграммы от ширины ступеньки. Кроме того, было показано, что при некоторых значениях ширины ступеньки система демонстрирует аномальные свойства, подобные аномалиям воды (водоподобные аномалии) - аномалию диффузии (то есть увеличение коэффициента диффузии при изотермическом увеличении плотности), аномалию плотности (отрицательное значение коэффициента теплового расширения) и структурную аномалию (жидкость становится менее структурированной при увеличении плотности).

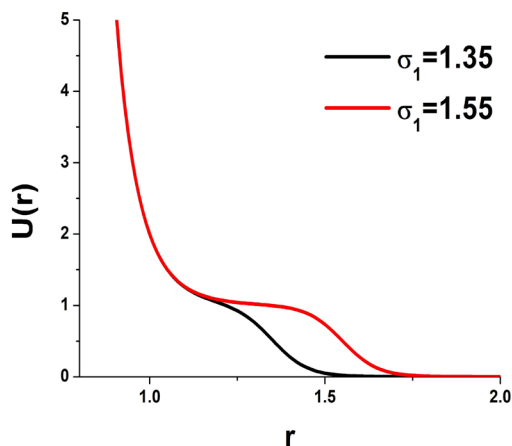


Рис. 1. Потенциал сглаженных коллапсирующих сфер для двух значений ширины ступеньки $\sigma_1 = 1.35$ и $\sigma_1 = 1.55$.

В работе [11] было выдвинуто предположение, что области аномального поведения оказываются вложенными друг в друга на диаграмме плотность-температура (или давление-температура). В случае воды оказывается, что область аномальной плотности вложена в область аномалии диффузии, а та, в свою очередь, вложена в область структурной аномалии. Другое положение аномалий было обнаружено в жидком кремнеземе, в котором области аномалии диффузии и структурной аномалии меняются местами (область структурной аномалии внутри области аномалии диффузии) [12]. В наших работах было показано, что, на самом деле, тогда как область аномалии плотности всегда включена в область структурной аномалии, область аномалии диффузии может занимать любое место в этой последовательности.

Целью данной работы является сравнение положения областей водоподобных аномалий в трехмерных и двумерных системах сглаженных коллапсирующих сфер с разной шириной ступеньки.

2. ИЗУЧАЕМЫЕ СИСТЕМЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе исследуется система сглаженных коллапсирующих сфер, которая задается потенциалом из уравнения (2) при двух значениях ширины ступеньки $\sigma_1 = 1.35$ и $\sigma_1 = 1.55$. Эти два случая показаны на рис. 1.

Методы изучения трехмерных систем описаны в [8,9,10].

Двумерные системы изучались методом молекулярной динамики в каноническом ансамбле (фиксированное количество частиц N , площадь S и температура T). Моделировалась система из 20000 частиц в прямоугольной коробке с периодическими граничными условиями. Шаг по времени составлял $dt = 0.001$. Система термализовывалась в течении $2 \cdot 10^7$ шагов после чего моделировалась еще $3 \cdot 10^7$ шагов для вычисления ее свойств.

Для вычисления коэффициента диффузии проводилось дополнительное моделирование

в микроканоническом ансамбле (вместо температуры фиксировалась полная энергия системы E) в течение $2 \cdot 10^7$ шагов.

Коэффициент диффузии определялся по методу Эйнштейна-Смолуховского. Для определения области аномалии плотности вычислялись уравнения состояния вдоль изохор. На границе аномалии плотности эти уравнения состояния демонстрируют минимум.

Существует несколько подходов к определению структурной аномалии. В нашей статье [13] было показано, что наиболее корректный способ основан на вычислении избыточной энтропии $S_{ex}(\rho, T) = S(\rho, T) - S_{id}(\rho, T)$, где S - энтропия жидкости, а S_{id} - энтропия идеального газа при тех же плотности и температуре. Именно этот метод применялся в данной работе.

Все вычисления производились с помощью пакета lammps.

3. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ТРЕХМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР

Рассмотрим фазовую диаграмму системы с $\sigma_1 = 1.35$ в трехмерном пространстве. На рис. 2a,b приведены эти фазовые диаграммы в координатах давление-температура и

плотность-температура. Видно, что фазовые диаграммы демонстрируют большое число кристаллических фаз, которые идут в следующем порядке: ГЦК фаза с низкой плотностью, ГЦТ (гранецентрированная тетрагональная) фаза, простая кубическая, гексагональная и ГЦК фаза с высокой плотностью. Такое разнообразие кристаллических фаз связано с наличием двух параметров длины в потенциале: "твердого" ядра σ и ступеньки σ_1 . Именно отношение этих характерных длин σ_1/σ является параметром, определяющим вид фазовой диаграммы.

Качественно полученные результаты могут быть объяснены следующим образом. Поскольку потенциал чисто отталкивательный, частицам невыгодно перекрывать ни ядрами, ни ступеньками. Поэтому при изотермическом движении от низких плотностей к высоким при достаточно низких температурах сначала происходит кристаллизация системы в плотноупакованную ГЦК структуру с параметром решетки, соответствующим размеру ступеньки σ_1 . При дальнейшем увеличении плотности происходит "вдавливание" частиц на ступеньку, что приводит к возвратному плавлению системы, то есть кривая плавления ГЦК фазы с низкой

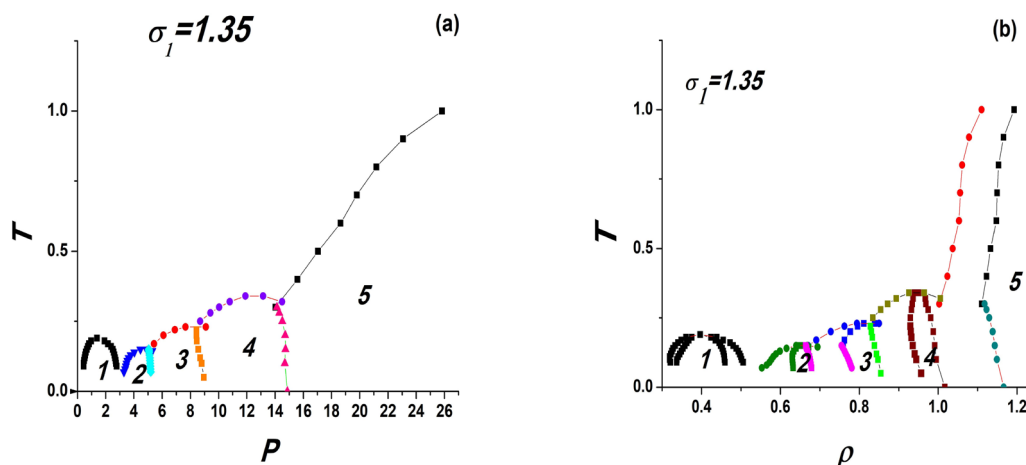


Рис. 2. Фазовая диаграмма в координатах (a) P - T и (b) ρ - T для ступеньки $\sigma_1 = 1.35$. Фазы обозначены цифрами. 1 - ГЦК фаза с низкой плотностью, 2 - ГЦТ фаза, 3 - кубический кристалл, 4 - гексагональный кристалл, 5 - ГЦК фаза с высокой плотностью.

плотностью проходит через максимум, и ее наклон становится отрицательным. Более того, в некотором узком интервале плотностей мы не обнаружили устойчивой кристаллической фазы. При дальнейшем увеличении плотности система кристаллизуется в рыхлые структуры с низким координационным числом. Причем координационное число увеличивается с увеличением плотности: ГЦТ - 4 ближайших соседа, простая кубическая - 6, гексагональная - 8 и ГЦК фаза с высокой плотностью - 12.

Рассмотрим подробнее участок фазовой диаграммы при плотностях выше плотности в максимуме на кривой плавления ГЦК фазы с низкой плотностью. Отрицательный наклон кривой плавления является одним из аномальных свойств воды, и это дает основания полагать, что в системе будут наблюдаться и другие аномальные свойства, характерные для воды.

В данной работе мы провели расчет трех аномалий: аномалии диффузии, аномалии плотности и структурной аномалии. Полученные результаты показаны на **рис. 3**. Взаимное расположение аномальных областей примерно соответствует таковому для воды: область аномальной плотности вложена в область аномалии диффузии, а та, в свою очередь, вложена в область структурной аномалии.

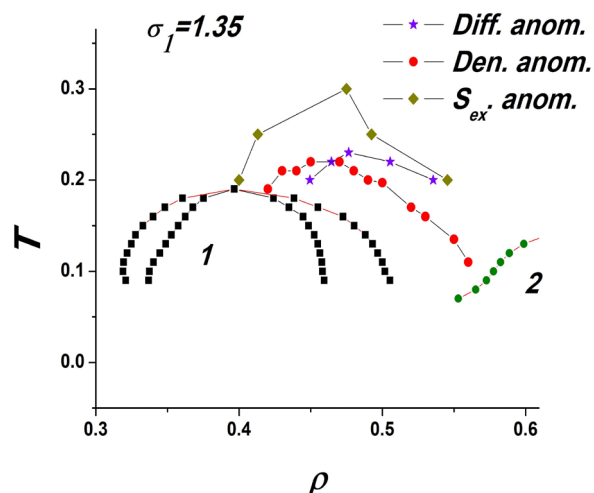


Рис. 3. Расположение аномальных областей на фазовой диаграмме системы для ступеньки $\sigma_1 = 1.35$ в области существования ГЦК(1) и ГЦТ(2) фаз низкой плотности. Обнаружен водоподобный порядок следования аномальных областей: область аномалии плотности находится внутри области аномалии диффузии, и обе эти аномальные области находятся внутри широкой области структурной аномалии.

При увеличении ширины ступеньки до $\sigma_1 = 1.55$ фазовая диаграмма системы существенно изменяется в области высоких плотностей (**рис. 4**). Порядок фаз (при возрастании плотности) становится таким: ГЦК фаза с низкой плотностью, простая кубическая, гексагональная, ГЦК фаза с промежуточной плотностью, ОЦК фаза и ГЦК фаза с высокой плотностью. Кривая плавления ГЦК фазы с низкой плотностью, как и в предыдущем случае, демонстрирует

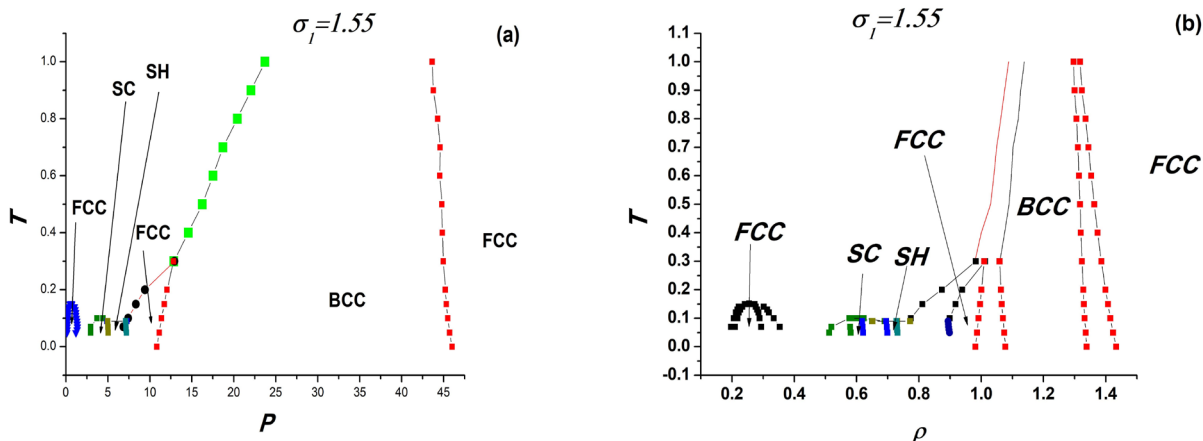


Рис. 4. Фазовая диаграмма в координатах (a) $P - T$ и (b) $\rho - T$ для ступеньки $\sigma_1 = 1.55$.

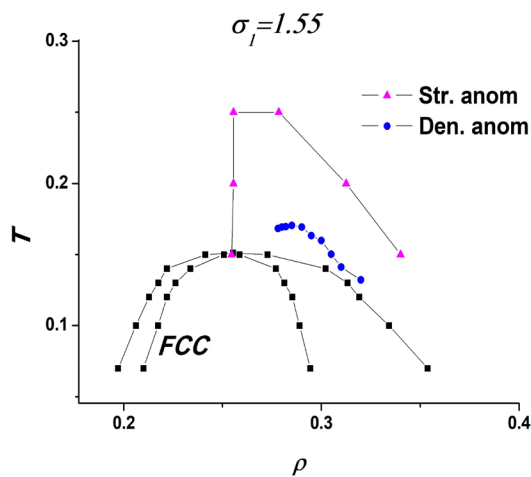


Рис. 5. Расположение аномальных областей на фазовой диаграмме системы для ступеньки $\sigma_1 = 1.55$ в области низких плотностей. Область аномалии диффузии полностью скрылась под линией плавления, что делает ее ненаблюдаемой.

максимум.

В этой системе также был произведен поиск аномалий плотности, диффузии и структуры. Результаты вычислений показаны на **рис. 5**. Из рисунка видно, что в этой системе не наблюдается аномалия диффузии, а область аномалии плотности лежит очень близко к кривой плавления. Такое расположение аномалий не соответствует ни случаю воды, ни случаю жидкого кремнезема.

4. АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ДВУМЕРНОЙ СИСТЕМЕ СГЛАЖЕННЫХ КОЛЛАПСИРУЮЩИХ СФЕР

На **рис. 6** показаны фазовые диаграммы двумерной системы сглаженных коллапсирующих сфер с $\sigma_1 = 1.35$ в двумерном пространстве. Видно, что в двумерном пространстве сохраняется большое количество упорядоченных фаз, хотя, по сравнению с трехмерным случаем, фазовая диаграмма значительно беднее. В порядке возрастания плотности фазы расположены следующим образом: треугольный кристалл (hex) с низкой плотностью, квадратный кристалл (sq), додекагональный квазикристалл

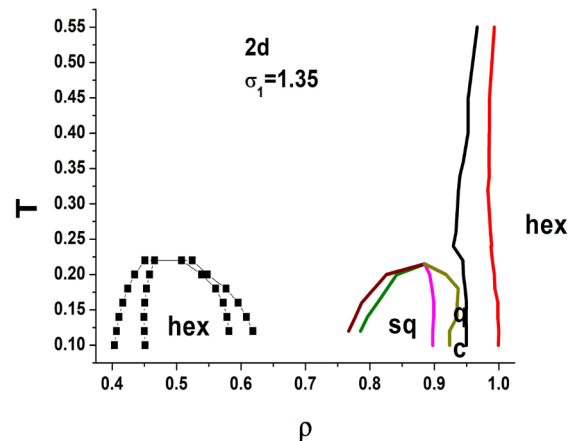


Рис. 6. Фазовая диаграмма в координатах $\rho - T$ для ступеньки $\sigma_1 = 1.35$ в двумерном пространстве.

(qc) и треугольный кристалл (hex) с высокой плотностью. Как и в трехмерном случае, кривая плавления треугольного кристалла с низкой плотностью демонстрирует максимум и отрицательный наклон, то есть водоподобное аномальное поведение кривой плавления. Исходя из этого мы произвели поиск и других аномалий, как это было сделано в трехмерном случае.

На **рис. 7a** показаны области аномального поведения двумерной системы со ступенькой $\sigma_1 = 1.35$. Как видно из этого рисунка, область аномалии плотности находится внутри области структурной аномалии, а область структурной аномалии практически полностью включена в область аномалии диффузии. Такое расположение аномалий характерно для жидкого кремнезема. Напомним, что в трехмерной системе со ступенькой $\sigma_1 = 1.35$ расположение аномалий было другим, как в воде. Таким образом, мы видим, что изменение размерности пространства привело к изменению взаимного расположения аномальных областей.

На **рис. 7b** показаны области аномального поведения двумерной системы со ступенькой $\sigma_1 = 1.55$. Напомним, что в случае трехмерной системы со ступенькой $\sigma_1 = 1.55$ аномалия диффузии отсутствовала. В двумерной системе, как видно из рисунка, присутствуют все три аномалии. При этом

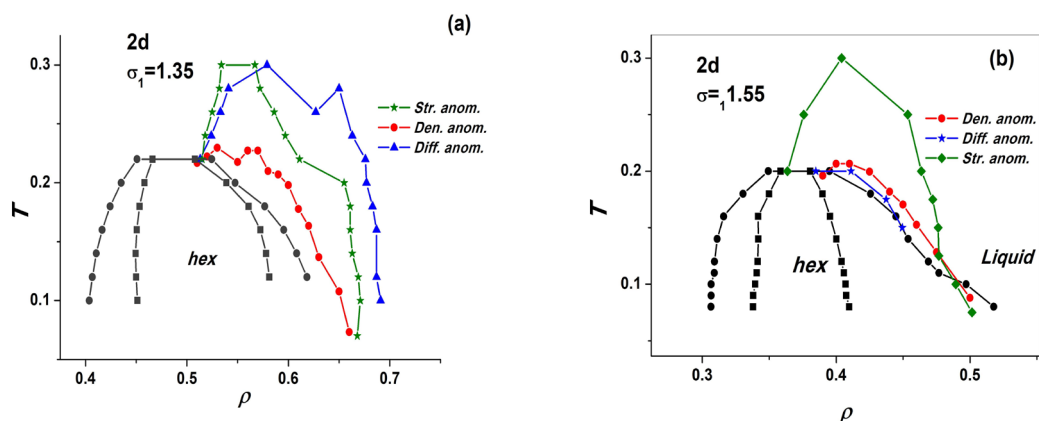


Рис. 7. Области аномального поведения в двумерной системе со ступенькой (a) $\sigma_1 = 1.35$ - порядок следования аномальных областей как в воде и (b) $\sigma_1 = 1.55$ - инверсия областей аномалии диффузии и аномалии плотности. Система демонстрирует последовательность аномальных областей, отличных от воды и жидкого кремнезема.

их взаимное расположение не соответствует ни случаю воды, ни случаю кремнезема: область аномальной диффузии оказывается вложенной в область аномалии плотности, а та покрыта областью структурной аномалии. Таким образом, мы видим, что и в этом случае поведение областей аномального поведения отличается от трехмерного случая.

При рассмотрении изменения фазовой диаграммы и областей аномального поведения трехмерных систем с изменением ширины ступеньки было показано, что все кривые (линии плавления и границы областей аномального поведения) при увеличении ширины ступеньки смещаются к более низким температурам и плотностям. Однако "скорость движения" кривых при увеличении ступеньки разная. Быстрее всего смещается область аномалии диффузии, что приводит к ее исчезновению под кривой плавления. Следующей по скорости оказывается область аномалии плотности (исчезает при $\sigma_1 = 1.8$).

Из результатов данной статьи видно, что качественно поведение кривых в двумерных системах оказывается аналогичным трехмерному случаю, но "скорости движения" кривых отличаются от трехмерного случая. Поэтому в системе со ступенькой $\sigma_1 = 1.55$ все еще сохраняется область аномальной диффузии. Тем не менее, мы ожидаем, что при дальнейшем увеличении ширины

ступеньки область аномальной диффузии в двумерной системе исчезнет первой, то есть, порядок исчезновения областей останется таким же, как и в трехмерном случае.

5. ВЫВОДЫ

В данной работе были рассмотрены области трех водоподобных аномалий в системе сглаженных коллапсирующих сфер при двух значениях ширины ступеньки $\sigma_1 = 1.35$ и $\sigma_1 = 1.55$ в трех- и двумерном пространстве. Было показано, что и в трех, и в двух измерениях области водоподобных аномалий ведут себя качественно одинаково: с увеличением ширины ступеньки они подходят ближе к линии плавления кристалла с низкой плотностью. Однако "скорость" их движения разная. В результате в трехмерном пространстве в случае ступеньки $\sigma_1 = 1.55$ аномалия диффузии не наблюдается, так как ее область существования уходит под кривую плавления, а в двумерном случае аномалия диффузии еще наблюдается, хотя ее область существования очень близка к исчезновению под кривую плавления.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.ecosutech.com/upload/dosyalar/anomalous-properties-of-water.pdf>
2. Brazhkin VV, Buldyrev SV, Ryzhov VN, Stanley HE [eds.]. New Kinds of Phase Transitions:

- Transformations in Disordered Substances. *Proc. NATO Advanced Research Workshop, Volga River, Dordrech, 2002*, Kluwer Academic Publishers.
3. Hemmer PC, Stell G. Fluids with several phase transitions. *Phys. Rev. Lett.*, 1970, 24:1284.
 4. Stell G, Hemmer PC. Phase-transitions due to softness of potential core. *J. Chem. Phys.*, 1972, 56:4274-4286.
 5. Jagla EA. Core-softened potentials and the anomalous properties of water. *J. Chem. Phys.*, 1999, 111:8980.
 6. Jagla EA. Low-temperature behavior of core-softened models: Water and silica behavior. *Phys. Rev. E*, 2001, 63:061509.
 7. Engel M, Trebin H-R. Self-assembly of monatomic complex crystals and quasicrystals with a double-well interaction potential. *Phys. Rev. Lett.*, 2007, 98(22):225505.
 8. Fomin YuD, Gribova NV, Ryzhov VN, Stishov SM, Frenkel D. Quasibinary amorphous phase in a three-dimensional system of particles with repulsive-shoulder interactions. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129:064512.
 9. Fomin YuD, Gribova NV, Ryzhov VN. Complex phase behavior of systems with negative curvature potentials. *Defect and Diffusion Forum*, 2008, 277:155.
 10. Gribova NV, Fomin YuD, Frenkel D, Ryzhov VN. Waterlike thermodynamic anomalies in a repulsive-shoulder potential system. *Phys. Rev. E*, 2009, 79:051202.
 11. Errington JR and Debenedetti PG. Relationship between structural order and the anomalies of liquid water. *Nature*, 2001, 409:318.
 12. Shell MS, Debenedetti PG, Panagiotopoulos AZ. Generalization of the Wang-Landau method for off-lattice simulations. *Phys. Rev. E*, 2002, 66:011202.
 13. Fomin YuD, Ryzhov VN, Klumov BA, Tsiok EN. How to quantify structural anomalies in fluids? *J. Chem. Phys.*, 2014, 141:034508.

Фомин Юрий Дмитриевич

д.ф.-м.н.

Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
fomin314@mail.ru

Циок Елена Николаевна

к.ф.-м.н.

Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
ena314@mail.ru.

Теслюк Антон Борисович

научный сотрудник

НИЦ "Курчатовский институт"
1, пл. акад. Курчатова, Москва 123182, Россия
anthony.teslyuk@grid.kiae.ru

Рыжов Валентин Николаевич

д.ф.-м.н.

Институт физики высоких давлений РАН
14, Калужское ш., Троицк, Москва 108840, Россия
ryzhov@hppi.troitsk.ru

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119

О природе диэлектрического отклика жидкой воды (обзор)

Хамзин А.А.Казанский федеральный университет, Институт физики, <https://kpfu.ru/>

Казань 420008, Российская Федерация

E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com

Поступила 23.04.2021, рецензирована 03.05.2021, принята 10.05 2021

Аннотация: В статье представлен краткий обзор популярных в настоящее время интерпретаций микроскопической природы диэлектрической релаксации воды в жидкой фазе в гига- и терагерцовом диапазонах частот. Основной акцент делается на модели, которые допускают аналитическое рассмотрение.

Ключевые слова: водородные связи, вода, диэлектрическая релаксация, проводимость, ориентационные и ионные дефекты, релаксация Дебая, рамановская спектроскопия, фрактоны

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 63.50.+x

Для цитирования: Хамзин А.А. О природе диэлектрического отклика жидкой воды (обзор). РЭНСИТ, 2021, 13(2):119-128. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119.

On Nature of the Dielectric Response of Liquid Water (Review)

Airat A. KhamzinKazan Federal University, <https://kpfu.ru/>

Kazan 420008, Russian Federation

E-mail: airat.khamzin1976@gmail.com

Received 23 April, 2021, peer-reviewed 03 May, 2021, accepted 10 May, 2021

Abstract: The article presents a brief review of the currently popular interpretations of the microscopic nature of the dielectric relaxation of water in the liquid phase in the giga- and terahertz frequency ranges. The main emphasis is on models that allow for analytical consideration.

Keywords: hydrogen bonds, water, dielectric relaxation, conductivity, orientation and ionic defects, Debye relaxation, Raman spectroscopy, fractons

PACS: 77.22.Gm; 77.22.Ch; 63.50.+x

For citation: Airat Khamzin. On Nature of the Dielectric Response of Liquid Water (Review). RENSIT, 2021, 13(2):119-128. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.119.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (119)
 2. ОСНОВНОЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ВОДЫ (121)
 3. НЕДЕБАЕВСКОЕ РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ (124)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (127)
- ЛИТЕРАТУРА (127)

1. ВВЕДЕНИЕ

Необходимость исследование структуры и свойств воды обусловлена ее уникальной ролью в живой и неживой природе, науке и технике, современных технологиях. В жидком

состоянии вода имеет множество аномальных свойств, которые отличают ее от других простых жидкостей [1]. Многие из этих свойств до конца не изучены. Среди них заметную роль играют и диэлектрические свойства. В частности, диэлектрическая потеря, которая определяется мнимой частью ε'' комплексной диэлектрической проницаемости (КДП) и дает количественно потерю энергии поля из-за поглощения образцом. Понимание процессов, регулирующих диэлектрические потери, является актуальной задачей не только для повседневных применений, таких как приготовление пищи в микроволновой печи, сканеры тела в аэропортах

или биологические эффекты излучения мобильных телефонов, но также и для менее известных, но, тем не менее, важных эффектов, таких как, например, затухание электромагнитной волны в тумане или облаках, влияющее на связь и радарные устройства.

В настоящее время методы широкополосной диэлектрической спектроскопии и дальней инфракрасной спектроскопии позволяют измерять диэлектрические спектры в широком интервале частот [2]. На **Рис. 1** представлен спектр диэлектрических потерь воды при температуре 20°C до 17 ТГц [3-6]. Основной пик диэлектрических потерь около 20 ГГц подчиняется закону Дебая до нескольких десятков гигагерц с характерным временем релаксации $\tau_D \approx 9.3$ пс при комнатной температуре [7], который отражает коллективную переориентационную динамику воды [8-10]. В диапазоне частот 0.1-2 ТГц наблюдается отклонение от дебаевского поведения, которое проявляется в виде “избыточного крыла” и указывает на вклад более быстрого динамического процесса с характерным временем релаксации $\tau_f \approx 1$ пс [11]. Данные до 1 ТГц могут быть подогнаны суммой двух функций Дебая, где вторая релаксация накладывается на доминирующий процесс около 20 ГГц [11-12]. На еще более высоких частотах обнаруживаются несколько связанных вибрацией процессов, которые могут быть аппроксимированы функциями Лоренца. Обсуждение этих процессов выходит за рамки настоящей статьи.

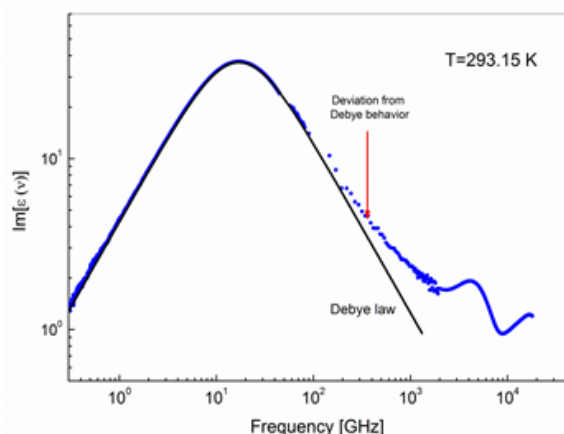


Рис. 1. Диэлектрический спектр воды при температуре 293 К.

До сих пор нет ясного понимания микроскопической природы как основного релаксационного процесса около 20 ГГц, так и предполагаемого второго более быстрого релаксационного процесса. В ранних работах было предложено несколько сценариев, которые объясняли второй процесс. Один из них, это так называемый “структурный” сценарий, который основан на двухфракционной модели воды [11-13], где вода представляется как смесь двух фракций: малая фракция слабосвязанных или вообще не связанных водородными связями молекул воды, и фракция с молекулами, прочно связанными водородными связями. Быстрый динамический процесс обуславливается вращением слабо связанных молекул воды или неэластичными столкновениями молекул, не связанных водородной связью. Этот сценарий подтверждается двумя экспериментальными фактами: время релаксации τ_f мало и примерно равно времени столкновений молекул в газовой фазе, отношение амплитуд основного и быстрого процессов примерно совпадает с долей молекул, образующих не более двух водородных связей. Однако, этот сценарий противоречит данным координационного анализа [14], инфракрасной [15] и рамановской спектроскопии [16], которые указывают на плавное распределение фракций от недокоординированных, с двумя водородными связями, до сверхкоординированных, с пятью водородными связями. Поэтому разделение воды на две отдельные фракции является сомнительным. Еще один, так называемый “динамический” сценарий [17], предполагает существование другого типа молекулярного движения в терагерцовом диапазоне, где наблюдается недебаевское поведение. Этот сценарий опирается на тот факт, что релаксационный пик в рамановском спектре воды находится в той же области частот, что и недебаевское поведение в спектре диэлектрических потерь [18]. Поэтому колебания сети водородных связей и является дополнительным молекулярным движением в динамическом сценарии.

В работе [19] эти ранние идеи были возрождены. В результате анализа данных диэлектрических, вязкоупругих измерений, а также данных по рассеянию света, было сделано предположение о том, что быстрый процесс и

является “истинной” структурной релаксацией воды, определяемой динамикой одиночных молекул. Напротив, основной диэлектрический пик связан с супрамолекулярной структурой, аналогичной дебаевскому пику, который наблюдается в одноатомных спиртах. Эта работа вызвала бурное обсуждение в последующих многочисленных работах, а также выдвижению новых идей о происхождении основного и второго, более быстрого, процессов. Краткому обзору новых интерпретаций микроскопической природы диэлектрического отклика жидкой воды, появившихся за последние пять лет, и посвящена данная статья.

2. ОСНОВНОЙ РЕЛАКСАЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС ВОДЫ

Исторически первой моделью диэлектрической релаксации воды является модель Дебая [20]. В этой модели, которая сейчас считается ошибочной, молекулы воды совершают броуновское малоугловое вращательное движение. Модель Дебая приводит к следующему уравнению для времени релаксации: $\tau_D = 4\pi R^3 \eta / T$ (где R – радиус молекул, η – вязкость). Это уравнение корректно описывает экспериментальные

данные и дает правильное значение для радиуса одиночных молекул воды $R = 1.44 \text{ \AA}$. Однако это уравнение нарушается для воды в конденсированном состоянии. Наличие сетки водородных связей ограничивает вращение молекул воды и приводит к возможности только скачкообразных поворотов дипольных моментов молекул воды при разрыве водородных связей. Для описания скачкообразной переориентации молекул воды наиболее популярная сейчас модель релаксации “wait and switch” [21], согласно которой переориентация молекулы воды происходит на большой угол только при встрече с дефектом сети водородных связей. В режиме ожидания дефекта релаксация в жидкой фазе замедляется по сравнению с газовой фазой. В воде мы можем выделить два основных типа дефектов: ориентационные (структурные) и ионные. Водородная связь между молекулами воды приводит к локальному тетраэдрическому упорядочению (см. Рис. 2а). Однако из-за тепловых колебаний локальное упорядочение искажается, что приводит к разрыву некоторых водородных связей и образованию бифуркатных связей [22] (см. Рис. 2б,в). Наличие такого дефекта (ориентационного дефекта) вблизи молекулы

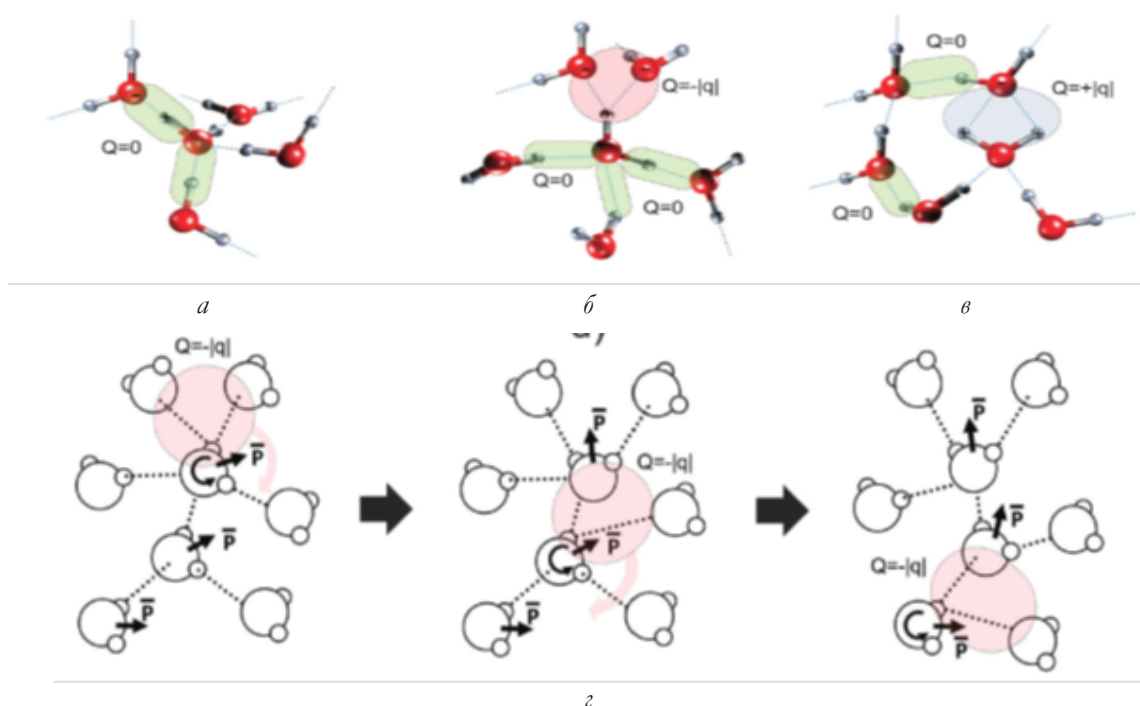


Рис. 2. Ориентационные дефекты. а) локальное тетраэдрическое упорядочение молекул воды без дефектов, б) дефект сетки водородных связей благодаря образованию бифуркатных связей, в) дефект сетки водородных связей благодаря образованию связи кислорода с двумя протонами, г) схематическое изображение миграции ориентационного дефекта с последовательным изменением направления дипольного момента молекул воды.

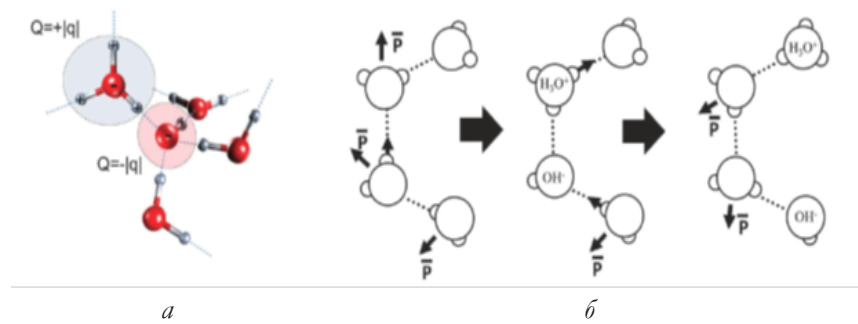


Рис. 3. Ионные дефекты H_3O^+ и OH^- (а). Схематическое изображение генерации и миграции ионных дефектов с изменением направления дипольных моментов молекул воды (б).

воды способствует ее переориентации (см. рис. 2б). Дальнейшая миграция ориентационного дефекта приводит к последовательной переориентации остальных молекул воды (см. рис. 2г). Миграция дефектов имеет скачкообразный характер и подобна миграции ориентационных L-D дефектов Бьерумма во льду [23-25]. Отметим, что в воде ориентационные дефекты образуются парами (дефект-антидефект) и уничтожаются при встрече. Помимо ориентационных дефектов в воде возможно образование пар ионных дефектов H_3O^+ и OH^- (см. **Рис. 3**). При встрече ионного дефекта молекула воды не вращается как целое, а перестраивает дипольный момент благодаря прыжку протона вдоль водородной связи. При этом, если с одной стороны молекулы протон получен, то с другой стороны отдан.

Ориентационные и ионные дефекты сосуществуют в воде, поэтому диэлектрическая релаксация в воде определяется обоими механизмами. Во льду из-за значительной разницы в энергиях активации ионных и ориентационных дефектов, возможно доминирование одного механизма над другим в определенном температурном интервале и как следствие наличие динамического кроссовера между ними [24-28]. Однако в жидкой воде энергии активации дефектов приблизительно одинаковые, поэтому их сложно различить в диэлектрических измерениях [22]. Также не наблюдается динамический кроссовер в жидкой воде. На основании этого факта, а также, что диэлектрическая релаксация не реагирует на изменение pH [29], высказывается мнение, что ориентационный механизм релаксации является доминирующим в жидкой воде [30].

Базируясь на модели “wait and switch” в работе [31] была предложена новая теоретическая

модель описания диэлектрической релаксации жидкой воды. Кратко осветим ее основные положения. Приняв во внимание, что основной механизм релаксации воды обусловлен миграцией ориентационных и ионных дефектов по сети водородных связей, и используя связь КДП с проводимостью [24,32] $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon / (1 + i\omega\varepsilon_0/\sigma(\omega))$, получим

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\varepsilon_0(\sigma_{or}(\omega) + \sigma_{ion}(\omega))^{-1}}. \quad (1)$$

Здесь $\sigma_{or,ion}(\omega)$ – комплексная проводимость соответственно ориентационных и ионных дефектов, которая связана со средним квадратичным отклонением мигрирующих дефектов соотношением $\sigma_\alpha(\omega) = -\omega^2(n_\alpha q_\alpha^2 / 6T)\hat{g}_\alpha(i\omega)$, $\alpha = or, ion$ (n_α, q_α – концентрация и заряд дефекта α , T – температура в энергетических единицах), где $\hat{g}(s)$ – Лаплас-образ среднего квадратичного смещения (СКС) дефекта, $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ – диэлектрическая сила, ε_s – статическая диэлектрическая проницаемость, $\varepsilon_\infty = \varepsilon(\omega \rightarrow \infty)$. Если сделать достаточно очевидное предположение, что ориентационные дефекты совершают нормальное диффузионное движение, $\langle r^2(t) \rangle = 6D_{or}t$ (D_{or} – коэффициент диффузии ориентационных дефектов), то ионные дефекты в присутствии ориентационных дефектов, которые будут блокировать перескоки протонов, совершают уже аномальное диффузионное движение, $\langle r^2(t) \rangle = 6D_{ion}t^\alpha$ (D_{ion} – коэффициент диффузии ионных дефектов, $0 < \alpha < 1$). Выполняя Лаплас преобразование СКС дефектов $\hat{g}_{or}(s) = 6D_{or}s^{-2}$, $\hat{g}_{ion}(s) = 6D_{ion}\Gamma(1+\alpha)s^{-1-\alpha}$, найдем из (1) выражение для КДП воды

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + [(i\omega\tau_{or})^{-1} + (i\omega\tau_{ion})^{-\alpha}]^{-1}}, \quad (2)$$

где

$$\tau_{or} = \frac{T \varepsilon_0}{n_{or} q_{or}^2 D_{or}}, \quad \tau_{ion} = \left(\frac{T \varepsilon_0}{\Gamma(1 + \alpha) n_{or} q_{or}^2 D_{or}} \right)^{1/\alpha}. \quad (3)$$

Поскольку, согласно эксперименту основной пик диэлектрических потерь воды имеет дебаевскую форму, то показатель $\alpha \approx 1$, и из (3) мы получаем дебаевское выражение для КДП

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau_D}, \quad (4)$$

со временем релаксации

$$\tau_D = (\tau_{or}^{-1} + \tau_{ion}^{-1}). \quad (5)$$

Аналогичная идея развивается в работе [33], где предполагается, что диэлектрическая релаксация, как во льду, так и в жидкой воде, всецело связано с миграцией только ионных дефектов. Также кратко осветим основные положения развиваемого здесь подхода. Для теоретического описания диэлектрической релаксации воды автор [33] выбирает ланжевенский подход, который уже был применен ранее другими авторами для описания диэлектрической релаксации льда [28]. Согласно модели работы [33] существуют два типа корреляций между ионными дефектами. Первый тип корреляций

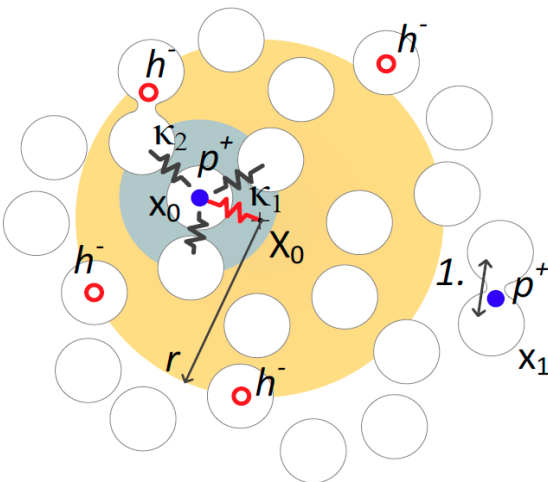


Рис. 4. Схематическое изображение модели работы [33]. Белыми кругами изображены нейтральные молекулы воды, маленькими кругами изображены избыточные протоны (синие), протонные дырки (красные). Большим серым кругом изображена гидратная оболочка воды, а большим желтым кругом — ионное облако протонных дырок. Пружинками показаны электростатические взаимодействия между ионами и нейтральными молекулами (серые пружинки) и между ионами и центром облака отрицательных ионов (красная пружина).

– это трение между протоном и ближайшим окружением. Второй тип корреляций – это электростатическое взаимодействие дальнего порядка между положительным ионом H_3O^+ и облаком отрицательно заряженных ионов OH^- . На **Рис. 4** представлено схематическое изображение ионной модели работы [33]. В рамках этой модели система уравнений для описания динамики ионных дефектов имеет вид

$$m\ddot{x} + m\gamma\dot{x} + \kappa_2 \int_0^1 M(t-t')\dot{x}(t')dt' + \kappa_1(x - X) = f(t), \quad (6)$$

$$M\ddot{X} + M\Gamma\dot{X} - \kappa_1(x - X) = F(t).$$

Здесь x, X – координаты положительного иона и центра масс отрицательного облака в системе координат, связанной с молекулами воды, m, M – масса положительного иона и эффективная масса отрицательного облака, соответственно, γ, Γ – коэффициенты трения, $\kappa_{1,2}$ – константы электростатического взаимодействия между положительным ионом и отрицательным облаком и ближайшими нейтральными молекулами воды, соответственно, $f(t), F(t)$ – случайные силы Ланжевена, $M(t) = \langle f(t)f(0) \rangle / T\kappa_2$ – функция памяти. Решение системы уравнений (6) с помощью Лаплас-преобразования и использования соотношения $\hat{g}(s) = 6\hat{C}_{vv}(s) / s^2$, где \hat{C}_{vv} – Лаплас-образ корреляционной функции скорость-скорость, приводит к выражению для комплексной проводимости, выражение для которой удобно представить в виде

$$\sigma(\omega) = \frac{nq^2 / m}{i\omega + \gamma + \omega_0^2 \hat{M}(i\omega) + \Omega_0^2 \hat{M}_1(i\omega)}, \quad (7)$$

$$\hat{M}_1(s) = \frac{s + \Gamma}{\Omega_0^2 (m / M) + s(s + \Gamma)}.$$

Здесь $\omega_0 = \sqrt{\kappa_2 / m}$, $\Omega_0 = \sqrt{\kappa_1 / M}$, $\hat{M}(s)$ – Лаплас-образ функции памяти $M(t)$. В работе [33] также делается предположение, что функция памяти имеет экспоненциальный спад с характерным временем корреляций τ_c :

$$M(t) = \exp(-t / \tau_c) = \hat{M}(s) = 1 / (s + \tau_c^{-1}).$$

Отметим, что на частотах

$$s < \Gamma: \hat{M}_1(s) \approx 1 / (s + \Omega_0^2 \Gamma^{-1} (m / M)) := M_1(t) = e^{-t/\tau_{c1}}.$$

где $\tau_{c1} = \Gamma(M / m) / \Omega_0^2$. По выражению для проводимости (7) восстанавливается выражение для КДП

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\sigma(\omega)}{i\omega\varepsilon_0} \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{nq^2 / \varepsilon_0 m}{i\omega(i\omega + \gamma + \omega_0^2 M(i\omega) + \Omega_0^2 M_1(i\omega))}. \end{aligned} \quad (8)$$

Используя оценки параметров модели для жидкой воды, которые получены в [33] только по анализу спектра проводимости, $M/m = 18$, $\gamma = 4.3$ ТГц, $\Gamma = 2.2$ ТГц, $\omega_0 = 4.4$ ТГц, $\Omega_0 = 31.4$ ТГц, $\tau_c^{-1} = 1.7$ МГц, $\tau_{cl}^{-1} = 2.9$ ТГц, можно упростить выражение для КПД в области частот основного пика (до 0.1 ТГц). Действительно в области частот основного пика имеем $\tau_c^{-1} \ll \omega \ll \gamma, \Gamma, \omega_0, \Omega_0, \tau_{cl}^{-1}$, в результате выражение (8) приводится к дебаевской форме

$$\varepsilon(\omega) \approx \varepsilon_\infty + \frac{nq^2 / (\omega_0^2 \varepsilon_0 m)}{1 + i\omega\tau_D} \quad (9)$$

с характерным временем релаксации $\tau_D = (\gamma + \Omega_0^2 \tau_{cl}) / \omega_0^2 \approx 2.3$ пс. Отметим, что это значение не согласуется с наблюдаемым временем основной релаксации 9.3 пс, что, по-видимому, указывает на тот факт, что механизм посредством ионных дефектов может быть ответственен за второй, более быстрый процесс. Основная проблема предлагаемой в [33] модели, на что указывают многие авторы, состоит в несогласованности с экспериментально наблюдаемым значением доли ионных дефектов в жидкой воде, 10^{-7} . Модель кажется несовместимой и с моделированием классической молекулярной динамики, которая удовлетворительно воспроизводит диэлектрический отклик воды, даже если в ней нет заряженных дефектов [34]. Несоответствие автором [33] объясняется тем, что большинство ионных дефектов являются недолгоживущими и вносят вклад только в микроволновой частотной области, где их доля может достигать 1%. Также хочется отметить, что идея о существовании двух типов корреляций ионных дефектов в воде не новая. Так в работах [25-28] для гексагонального льда была выдвинута идея, что помимо аномального диффузионного движения по неоднородной сетке водородных связей, присутствует захват ионных дефектов ловушками, сформированными ориентационными дефектами. Этот тип корреляций становится

значимым при достаточно низких температурах, когда существенно замедляется движение ориентационных дефектов.

3. НЕДЕБАЕВСКОЕ РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДЫ

Перейдем к обсуждению природы недебаевского поведения диэлектрического отклика жидкой воды в области частот 0.1-2 ТГц. Снова обратимся к работе [31], где также была предложена новая идея о происхождении недебаевского поведения пика диэлектрических потерь в этой области частот, которая также вызвала многочисленное обсуждение в литературе. В [31] авторами анализировался низкочастотный рамановский спектр воды работы [35], которые провели измерения интенсивности комбинационного рассеяния на предельно низких частотах, до 0.6 см^{-1} . Частотная зависимость интенсивности $I(\nu)$ комбинационного рассеяния света, скорректированной на фактор Бозе-Эйнштейна заселенности уровня, $1 - \exp(-h\nu c / T)$, приведена на Рис. 5. Из рисунка видно наличие широкого релаксационного пика как раз в области частот недебаевского поведения, с характерным временем релаксации $\tau_R \approx 0.5-1.5$ пс. Анализ спектра, выполненный в работах [31,35], показывает, что природа этого пика связана с глобальными колебаниями сети водородных связей. Поэтому в [31] делается вывод, что основная причина недебаевского

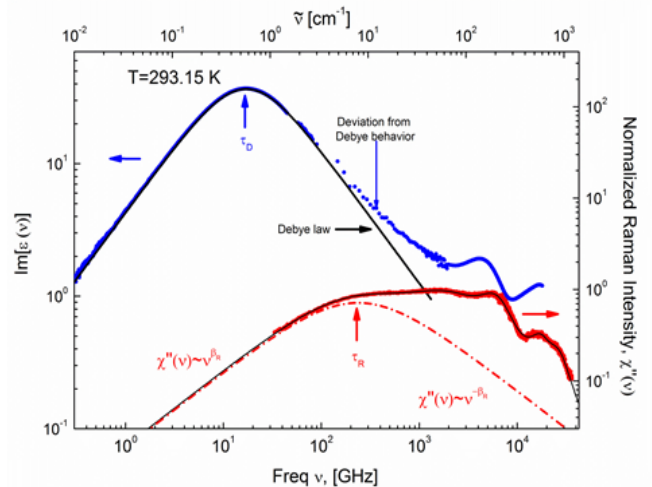


Рис. 5. Частотная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости (левая ось) и нормализованной рамановской интенсивности [35], скорректированной на фактор Бозе-Эйнштейна (правая ось).

поведения спектра диэлектрических потерь кроется в колебаниях сети водородных связей. Для учета этого эффекта в [31] принимается концепция колебательно-диффузионного движения дефектов, согласно которой движение дефекта представляется в виде суперпозиции независимых трансляционного и колебательного движений: $\mathbf{r}(t) = \mathbf{R}(t) + \mathbf{u}(t)$. Тогда СКС дефекта примет вид

$$g(t) = \langle r^2(t) \rangle = \langle (\mathbf{R}(t) + \mathbf{u}(t))^2 \rangle = \langle R^2(t) \rangle + \langle u^2(t) \rangle. \quad (10)$$

Для трансляционного движения дефектов, как уже обсуждалось выше, принимается нормальный закон диффузии. Для описания колебательного вклада в СКС, предполагается, что сетка водородных связей представляет собой систему связанных гармонических осцилляторов с частотой ω , тогда

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{6T}{mn} \frac{(1 - \cos \omega t)}{\omega^2}, \quad (11)$$

где m – масса молекул воды, n – концентрация молекул воды. Если принять во внимание, что в действительности в сети существует разброс колебательных частот с плотностью распределения $\varphi(\omega)$, то

$$\langle u^2(t) \rangle = \frac{6T}{mn} \int \varphi(\omega) \frac{(1 - \cos \omega t)}{\omega^2} d\omega. \quad (12)$$

Для регулярной сетки водородных связей выполняется дебаевский закон распределения по частотам: $\varphi(\omega) = 3n\omega^2 / \omega_D^3$, где ω_D – характерная частота Дебая ($\varphi(\omega > \omega_D) = 0$). Однако, в действительности, сетка имеет нерегулярную структуру в результате разрывов связей, которую можно приблизить фрактальной симметрией. Тогда на частотах $\omega_c < \omega < \omega_D$ в системе имеет место фрактонный спектр с плотностью

состояний [36]

$$\varphi(\omega) = d_s n_f \omega^{d_s-1} / \omega_c^{d_s}, \quad (13)$$

где d_s – спектральная размерность сетки водородных связей ($1 \leq d_s \leq 4/3$), n_f – концентрация фрактальных фрагментов. Подставляя (13) в (12) и выполняя интегрирование получим

$$\begin{aligned} \langle u^2(t) \rangle &= \frac{6Td_s n_s}{mn\omega_c^{d_s}} \int_{\omega_c}^{\omega_D} \omega^{d_s-3} (1 - \cos \omega t) d\omega \approx \\ &\approx \frac{6Td_s n_s}{mn\omega_c^{d_s}} \cos(\pi d_s / 2) \Gamma(d_s - 2) t^{2-d_s}. \end{aligned} \quad (14)$$

Выполняя Лаплас-преобразование выражения (14) СКС дефектов и учитывая связь СКС с проводимостью, получим выражение для проводимости дефектов с учетом колебаний сетки водородных связей

$$\begin{aligned} \sigma(\omega) &= -\omega^2 \frac{nq^2}{6T} \hat{g}(i\omega) = \\ &= i\omega \frac{nq^2}{T} \left(D_{defect}(i\omega)^{-1} + \frac{T\pi d_s \xi}{2m\omega_c^{d_s} \sin(\pi d_s / 2)} (i\omega)^{-(2-d_s)} \right), \end{aligned} \quad (15)$$

где $\xi = n_f/n$. Используя выражение для проводимости (15), восстанавливается выражение для КДП

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\varepsilon_0 / \sigma(\omega)} = \\ &= \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + [(i\omega\tau_{defect})^{-1} + (i\omega\tau_{osc})^{-(2-d_s)}]^{-1}}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \tau_{defect} &= \frac{T\varepsilon_0}{nq^2 D_{defect}}, \\ \tau_{osc} &= \left(\frac{\sin(\pi d_s / 2)}{\pi d_s / 2} \cdot \frac{\tau_{defect} D_{defect} \omega_c^{d_s}}{T\xi} \right)^{1/(2-d_s)}. \end{aligned} \quad (17)$$

Функция (16) при низких частотах переходит

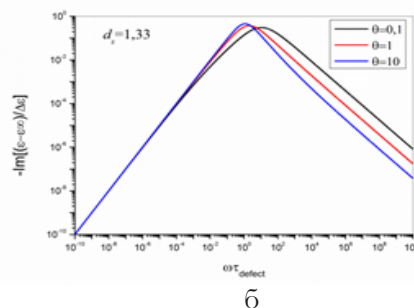
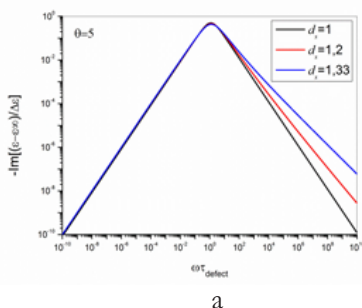


Рис. 6. Зависимость мнимой части нормализованной КДП (16) в зависимости от нормированной частоты при различных значениях спектральной размерности (а) и различных значениях параметра $\theta = \tau_{osc} / \tau_{defect}$ (б).

в дебаевский закон, а на высоких частотах проявляет “избыточное крыло” с наклоном $2-d_s$ в двойном логарифмическом масштабе. На **Рис. 6** приведены графики мнимой части КДП (16) в зависимости от частоты при различных значениях спектральной размерности и отношения $\theta = \tau_{osc}/\tau_{defect}$. Из рисунка видно, что выражение для КДП действительно позволяет описывать недебаевское поведение выше частоты основного пика. Для получения избыточного крыла на высоких частотах и сохранения дебаевского поведения на низких частотах, необходимо лишь удовлетворить условию $\theta = \tau_{osc}/\tau_{defect} > 1$. Подгонка экспериментальных данных для диэлектрического спектра воды при температуре 293 К с помощью зависимости (16), выполненная в работе [31], показывает прекрасное согласие. В результате подгонки получены следующие оценки для параметров модели: $\Delta\epsilon = 75.3 \pm 1.4$, $\epsilon_\infty = 1.7 \pm 0.3$, $\tau_{defect} = 12.4 \pm 0.2$ пс, $\tau_{osc} = 35 \pm 1$ пс, $d_s = 1.07 \pm 0.01$. Положение максимума основного релаксационного пика с учетом избыточного крыла определяется из формулы [31]

$$\tau_p \approx \tau_{defect} (1 + \theta^{d_s - 2})^{-1} = 9.1 \text{ ps}. \quad (18)$$

Это значение прекрасно согласуется с экспериментальным значением при 293 К.

В работе [37] проведен критический анализ литературы о пике поглощения жидкой воды и “избыточном крыле” в его высокочастотном фланге. Выполнив крупномасштабное моделирование молекулярной динамики и подгонку диэлектрического спектра воды различными моделями, автор работы [37] пришел к выводу, что наиболее адекватно диэлектрический отклик воды до 2 ТГц описывает модель работы [31].

Обсудим еще две идеи о микроскопической природе диэлектрической релаксации воды в суб-терагерцовом диапазоне, которые появились в литературе после работы [31]. В работе [38] авторами были выполнены измерения диэлектрических спектров чистой воды и воды, смешанной с LiCl, в широком диапазоне частот и температур, которые показали общее спектральное поведение. В отличие от чистой воды, солевые водные растворы могут переохлаждаться до низких температур, близких к температуре стеклования. Переохлаждение

смещает основной пик диэлектрических потерь в область низких частот быстрее, чем дополнительные, более быстрые, процессы, что позволяет лучше идентифицировать эти процессы. При охлаждении, в отличие от спиртов, в солевых водных растворах наблюдается уширение основного пика, а разделение релаксационных процессов (медленного основного и быстрого) не происходит. В водных растворах LiCl основной пик и “избыточное крыло” видны даже для самых низких температур. Это обстоятельство не согласуется с интерпретацией работы [19], где структурная релаксация воды приписывается быстрому процессу в терагерцовом диапазоне, как в одноатомных спиртах. Форма спектра и его температурное поведение в растворе LiCl очень схожи с теми, что наблюдаются в типичных переохлажденных жидкостях [39-40]. Как известно, в переохлажденных жидкостях проявляется последовательность динамических процессов, а именно, структурная α релаксация, β релаксация (в виде “избыточного крыла”) и “бозонный пик”. В результате, в работе [38] делается предположение, что недебаевское поведение в спектре чистой воды обуславливается “бозонным пиком”, лежащим в терагерцовом диапазоне, который и обуславливает избыточное поглощение на высоких частотах. Природа “бозонного пика” до сих пор не ясна, но большинство исследователей склоняются к фонноному происхождению.

Другая идея предлагается в работе [41]. Релаксационное поведение воды от ГГц до ТГц в [41] интерпретируется в рамках модели связи (МС) [42], которая определяет общее правило эволюционной динамики стеклообразующих жидкостей. На самых высоких частотах (до вибрационных мод) молекулы воды находятся в связанном состоянии (“заперты в клетку” по терминологии авторов), где динамика воды проявляется как почти постоянные диэлектрические потери. Этот режим проявляется в спектре воды в виде пологих впадин около 1-2 ТГц. При понижении частоты “клетка” распадается и начинается примитивная релаксация (ослабление связи между молекулами), которая приводит к вторичной β релаксации Джохари-Голдштейна, а затем к структурной,

почти экспоненциальной, α релаксации. Эти последовательные процессы, по мнению автора [41], объясняют дебаевский основной пик, связанное с ним недебаевское поведение и частотную дисперсию на более высоких частотах до достижения колебательных вкладов. Важные аргументы в пользу этого сценария получены из экспериментов по нейтронному рассеянию, которые демонстрируют существование “клетки” и ее распад происходят в режиме “избыточного крыла”.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье мы представили обзор основных достижений, достигнутых за последние годы, в понимании микроскопической природы диэлектрического отклика жидкой воды в гига- и терагерцовом диапазонах частот. Несмотря на кажущуюся простоту воды, объяснение ее диэлектрических свойств представляется для научного сообщества достаточно сложной задачей. Если понимание микроскопических процессов в воде в области ГГц в какой-то степени достигло общего согласия специалистов, то разногласия в объяснении диэлектрического поведения воды в области ТГц до сих пор сохраняются. Наличие разногласий непременно будут стимулировать развитие новых идей для объяснения недебаевского поведения воды в терагерцовом диапазоне, поэтому в ближайшем будущем интерес к изучению диэлектрических свойств воды не будет угасать.

Если резюмировать те идеи, что были освещены выше, то в настоящее время наиболее согласующуюся с измерениями, полученными от широкого спектра экспериментальных методов изучения воды, на наш, конечно, взгляд, соответствует интерпретация диэлектрической релаксации воды, базирующаяся на модели миграции структурных дефектов по сетке водородных связей, которая может дополняться, как один из вариантов, присутствием колебательной динамики сетки [31]. Учет флуктуаций сетки водородных связей не противоречат идеям работ [38,41].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ball P. Water – an enduring mystery. *Nature*, 2008, 452:291-292.
2. Ellison WJ. Permittivity of Pure Water, at

- Standard Atmospheric Pressure, over the Frequency Range 0–25THz and the Temperature Range. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2007, 36:1-18.
3. Levy E, Puzenko A, Kaatz U, Ben Ishai P. and Feldman Y. Dielectric spectra broadening as the signature of dipole-matrix interaction. I. Water in nonionic solutions. *J. Chem. Phys.*, 2012, 136:114502.
4. Ellison WJ, Lamkaouchi K and Moreau JM. Water: a dielectric reference. *J. Mol. Liq.*, 1996, 68:171-279.
5. Ronne C, Thrane L, Astrand PO, Wallqvist A, Mikkelsen KV and Keiding SR. Investigation of the temperature dependence of dielectric relaxation in liquid water by THz reflection spectroscopy and molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107:5319-5331.
6. Mätzler C. *Thermal microwave radiation: applications for remote sensing*. London, Institution of Engineering and Technology Publ., 2006.
7. Kaatz U. Reference liquids for the calibration of dielectric sensors and measurement instruments. *Meas. Sci. Technol.*, 2007, 18:967-976.
8. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. Network defects and molecular mobility in liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1992, 96:3857-3865.
9. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. Effect of defects on molecular mobility in liquid water. *Nature*, 1991, 354:218-221.
10. Kaatz U, Behrends R and Pottel R. Hydrogen network fluctuations and dielectric spectrometry of liquids. *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, 305:19-28.
11. Buchner R, Barthel J and Stauber J. The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 306:57-63.
12. Yada H, Nagai M and Tanaka K. Origin of the fast relaxation component of water and heavy water revealed by terahertz time domain attenuated total reflection spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2008, 464:166-170.
13. Rønne C, Astrand PO and Keiding SR. THz Spectroscopy of Liquid H₂O and D₂O. *Phys. Rev. Lett.*, 199, 82:2888-2891.
14. Malenkov GG, Tytik DL and Zheligovskaya EA. Hydrogen bonds in computer-simulated water. *J. Mol. Liq.*, 1999, 82:27-38.
15. Brubach JB, Mermet A, Filabozzi A, Gerschel A and Roy P. Signatures of the hydrogen bonding in the infrared bands of water. *J. Chem. Phys.*, 2005, 122:184509-1-7.

16. Chumaevskii NA, Rodnikova MN and Sirotkin DA. Raman spectra of light and heavy water in the O-H and O-D stretching vibrations region. *J. Mol. Liq.*, 1999, 82:39-46.
 17. Zasetky AY. Dielectric relaxation in liquid water: two fractions or two dynamics? *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:117601-1-5.
 18. Fukasawa T, Sato T, Watanabe J, Hama Y, Kunz W and Buchner R. Relation between Dielectric and Low-Frequency Raman Spectra of Hydrogen-Bond Liquids. *Phys. Rev. Lett.*, 2005, 95:197802-1-4.
 19. Hansen JS, Kisiulik A, Sokolov AP and Gainaru C. Identification of Structural Relaxation in the Dielectric Response of Water. *Phys. Rev. Lett.*, 2016, 116:237601-1-5.
 20. Debye P. *Polar Molecules*. Chemical Catalog Co., New York, 1929.
 21. Sciortino F, Geiger A and Stanley HE. *Nature*, 1991, 354:218-221.
 22. Agmon N. Liquid Water: From Symmetry Distortions to Diffusive Motion. *Acc. Chem. Res.*, 2012, 45:63-73.
 23. Podeszwa R and Buch V. Structure and dynamics of orientational defects in ice. *Phys. Rev. Lett.*, 1999, 83:4570-4573.
 24. Popov I, Puzenko A, Khamzin A, Feldman Y. The dynamic crossover in dielectric relaxation behavior of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17:1489-1497.
 25. Popov I, Lunev I, Khamzin A, Greenbaum A, Gusev Y, Feldman Y. The low-temperature dynamic crossover in dielectric relaxation of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19:28610.
 26. Khamzin AA, Nigmatullin RR. Multiple-trapping model of dielectric relaxation of the ice Ih. *J. Chem. Phys.*, 2017, 147(20):204502.
 27. Khamzin AA, Nasybullin AI. Trap-controlled proton hopping: interpretation of low-temperature dielectric relaxation of ice Ih. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20(35):23142-23150.
 28. Khamzin AA, Nasybullin AI. Langevin approach to the theory of dielectric relaxation of ice Ih. *Physica A*, 2018, 508:471-480.
 29. Christensen JH, Smith AJ, Reed RB and Elmore KL. Dielectric Properties of Phosphoric Acid Solutions at 25°C. *J. Chem. Eng. Data*, 1966, 11:60-63.
 30. Laage D and Hynes JT. A molecular jump mechanism of water reorientation. *Science*, 2006, 311:832-835.
 31. Popov I, Ben Ishai P, Khamzin A and Feldman Yu. The mechanism of the dielectric relaxation in water. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, 18:13941.
 32. Khamzin AA, Popov II, Nigmatullin RR. Correction of the power law of ac conductivity in ion-conducting materials due to the electrode polarization effect. *Phys. Rev. E*, 2014, 89:032303-1-8.
 33. Artemov VG. A unified mechanism for ice and water electrical conductivity from direct current to terahertz. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(15):8067-8072.
 34. Elton DS and Fernández-Serra M-V. Polar nanoregions in water: A study of the dielectric properties of TIP4P/2005, TIP4P/2005f and TTM3F. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140:124504.
 35. Walrafen GE, Hokmabadi MS, Yang WH, Chu YC and Monosmith B. Collision-induced Raman scattering from water and aqueous solutions. *J. Phys. Chem.*, 1989, 93:2909-2917.
 36. Alexander S and Orbach R. Density of states on fractals: «fractons». *J. Phys. Lett.*, 1982, 43:L625-L631.
 37. Elton DC. The origin of the Debye relaxation in liquid water and fitting the high frequency excess response. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19:18739.
 38. Lunkenheimer P, Emmert S, Gulich R, Köhler M, Wolf M, Schwab M and Loidl A. Electromagnetic-radiation absorption by water. *Phys. Rev. E*, 2017, 96:062607-1-10.
 39. Lunkenheimer P and Loidl A. Dielectric spectroscopy of glassforming materials: α -relaxation and excess wing. *Chem. Phys.*, 2002, 284:205-219.
 40. Leheny RL and Nagel SR. High-frequency asymptotic shape of the primary relaxation in supercooled liquids. *Europhys. Lett.*, 1997, 39:447-452.
 41. Ngai KL. Interpretation of the GHz to THz dielectric relaxation dynamics of water in the framework of the Coupling Model. *J. Mol. Liq.*, 2018, 253:113-118.
 42. Capaccioli S, Paluch M, Prevosto D, Wang L-M, Ngai KL. Many-Body Nature of Relaxation Processes in Glass-Forming Systems. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2012, 3:735-743.
- Хамзин Айрат Альбертович**
к.ф.-м.н.
Казанский федеральный университет, Институт физики
16а, ул. Кремлевская, Казань 420008, Россия
airat.khamzin1976@gmail.com.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.129

Какие свойства растворов неэлектролитов чувствует молекула ДНК?

Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, <http://www.phyche.ac.ru/>
Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: egor38@mail.ru

Поступила 27.04.2021, рецензирована 10.05.2021, принята 17.05.2021

Аннотация: Еще в 1953 году стало известно, что при пониженной относительной влажности атмосферы (около 70%) пленки ДНК находятся в А-форме, а при более высокой влажности (более 80%) в В-форме. Относительная влажность атмосферы соответствует активности воды. В начале 70-х годов было обнаружено, что ДНК переходит в А-форму при добавлении к воде неэлектролитов, таких как одноатомные спирты, диоксан, тетрагидрофуран. Было логично предположить, что в растворах А форма возникает примерно при тех же значениях активности воды, что и в атмосфере. Так оно и оказалось. Но в водных растворах сильно полярных неэлектролитов – метанола, этиленгликоля переход ДНК в А-форму не происходил даже при очень низких значениях активности воды. Было сделано предположение, что А-форма ДНК может возникать только в средах достаточно низкой полярности. В качестве меры полярности жидкого раствора была использована константа сверхтонкого расщепления (А) в спектре ЭПР нитроксидного спин-зонда, помещенного в этот раствор. Оказалось, что переход ДНК в А-форму происходит при достижении величины А. Полярность же метанола и этиленгликоля была намного выше, чем растворов, в которых происходит В-А переход. В-А переход ДНК происходит также в водных растворах трифторэтанола. Но он происходит при значениях константы сверхтонкого расщепления значительно больших, чем в других растворах неэлектролитов. Активность воды в зоне В-А перехода ДНК в растворах трифторэтанола также не соответствует активности воды, рассчитанной для других растворов неэлектролитов, в которых наблюдается В-А переход ДНК.

Ключевые слова: активность воды, неэлектролиты, А- и В-формы ДНК, полярность, спектры ЭПР, константы сверхтонкого расщепления

УДК 577.113

Для цитирования: Маленков Г.Г. Какие свойства растворов неэлектролитов чувствует молекула ДНК? РЭНСИТ, 2021, 13(2)129-136. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.129.

What properties of non-electrolyte solutions does a DNA molecule feel?

George G. Malenkov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS, <http://www.phyche.ac.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: egor38@mail.ru

Received 27 April, 2021, peer-reviewed 10 May, 2021, accepted 17 May, 2021

Abstract: As early as in 1953 it was reported that at low relative humidity of the atmosphere (about 70 %) DNA films were in A-form, while at higher humidity (more than 80%) they were in B-form. Relative humidity of the atmosphere corresponds to the water activity in the system. It was found in the beginning of the 70th that DNA transfers to the A-form when non-electrolytes, such as monoatomic alcohols, dioxane, tetrahydrofurane were added to water. It was reasonable to suppose that B to A transition of DNA occurs in the non-electrolyte solutions at the same values of water activity as in the moist atmosphere. This prediction was borne out. But in water solutions of very polar non-electrolytes such as methanol and ethylene glycol B to A DNA does not occur even at very low water activity values. It was supposed that A form of DNA can arise only in the medium with sufficiently low polarity. We used hyperfine splitting constant (A) of a nitroxide spin label determined from the EPR spectra as a measure of the liquid solvent polarity. It was found that DNA transition into B form occurs when A reached a certain value. Polarity of methanol and ethylene glycol is much higher than that of the solutions in which B to A DNA transition takes place. This transition also occurs in water solutions of trifluoroethanol. But in these solutions the transition takes place at hyperfine splitting values, which are much greater than in other non-electrolyte solutions. Water activity in the zone of B-A DNA transition in trifluoroethanol solutions does not correspond water activity which was calculated for other non-electrolyte solutions in which B-A transition is observed.

Keywords: water activity, non-electrolytes, A and B forms of DNA, polarity, EPR spectra, hyperfine splitting constants

UDC 577.113

For citation: Malenkov G.G. What properties of non-electrolyte solutions does a DNA molecule feel? *RENSIT*, 2021, 13(2):129-136. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.129.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (130)
2. АКТИВНОСТЬ ВОДЫ И В-А ПЕРЕХОД ДНК В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ (131)
3. ПОЛЯРНОСТЬ РАСТВОРА И В-А ПЕРЕХОД ДНК (132)
4. ЭНТАЛЬПИЯ В-А ПЕРЕХОДА ДНК (134)
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (134)

ЛИТЕРАТУРА (135)

1. ВВЕДЕНИЕ

В 1976 году В.И. Иванов на семинаре по изучению жидкостей и растворов, руководимом О.Я. Самойловым, сделал доклад «ДНК как инструмент для изучения гидратации ионов». В этом докладе обсуждалось влияние ионов щелочных металлов на

конформацию двуспиральных молекул ДНК, в частности на ширину узкой бороздки [1]. См. также [2,3]. В статье [1] влияние ионов на ДНК исследовалось в водно-метанольных растворах, в которых, в которых ДНК находится в пределах В-семейства конформаций. В водных растворах диоксана, этанола и изопропанола при повышении концентрации неэлектролита происходит переход ДНК в А-конформацию. Еще в 1953 году Франклин и Гослинггом было показано, что волокна ДНК переходят в А-форму при понижении относительной влажности атмосферы [4]. Это было подтверждено спектральными методами в работе Пиле и Брамса [5].

Многo при обсуждении экспериментов, результаты которых описаны в [1], было высказано предположение, что переход ДНК в водных растворах неэлектролитов (кроме метанола) в А-форму происходит при достижении значений активности воды приблизительно 0.8, при том же значении активности воды, что в атмосфере [4,5]. Напомним, что активность воды в газовой фазе равна относительной влажности: $a_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2\text{O}}^0$; $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление водяного пара в системе, $P_{\text{H}_2\text{O}}^0$ – давление пара над чистой водой при этой же температуре.

Отличие влажного воздуха от идеального газа при этом не учитывается. Для расчета активности в водном растворе необходимо знать состав пара над этим раствором.

При проведении расчетов величин активности воды в водных растворах неэлектролитов, в которых наблюдается В-А переход ДНК предположение о том, что В-А переход в растворах происходит при тех значениях активности воды, как и в волокнах и пленках ДНК, находящихся во влажной атмосфере, оправдалось. Для дальнейшей проверки этого предположения было произведено более подробное исследование В-А перехода ДНК в системах этанол-вода, изопропанол-вода и в тройных системах изопропанол-этанол-вода, изопропанол-диоксан-вода и изопропанол-тетрагидрофуран-вода [6].

В этой работе описана методика расчета активности воды и источники данных о составе газовой фазы над

растворами неэлектролитов, которые необходимы для таких расчетов. В работе [7] более подробно описан В-А переход в тройных системах изопропанол-этанол-вода и диоксан-этанол-вода. Методика расчета активности воды изложена более обстоятельно, чем в [6].

2. АКТИВНОСТЬ ВОДЫ И В-А ПЕРЕХОД ДНК В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ

На Рис. 1 показаны зависимости доли А-формы ДНК (θ) от активности воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) для систем вода-этанол-изопропанол (а) и вода-этанол-диоксан (б). Сплошная линия рассчитывалась по формуле

$$(1 - 2\theta) / [\theta(1 - \theta)]^{1/2} = (1 - S) / (\sigma S)^{1/2}.$$

Формула выведена Ивановым и др. [8], σ – фактор кооперативности; $S = \exp(a_{\text{H}_2\text{O}} - a_0/Q)$, где $a_0 = a_{\text{H}_2\text{O}}$ активность воды в точке полуперехода, а Q – подгоночный

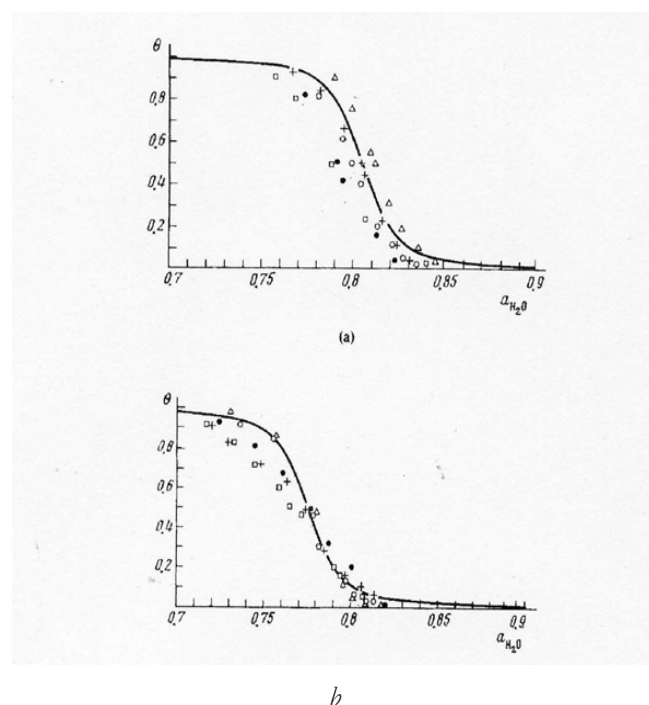


Рис. 1. В-А переход ДНК в системах вода-этанол-изопропанол (а) и вода-изопропанол-диоксан (б).

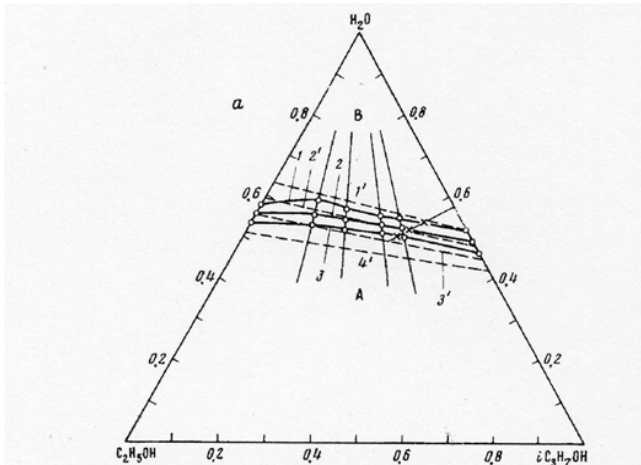


Рис. 2. Система вода-этанол-изопропанол. Зона В-А перехода ДНК.

параметр. Значки разной формы – величины θ и $a_{\text{H}_2\text{O}}$ для растворов с разным содержанием компонентов.

На Рис. 2 данные для системы вода-этанол-изопропанол показаны на треугольной диаграмме. Концентрации в мольных долях. Сплошные линии – равные значения доли А-формы (θ); сверху вниз: $\theta = 0.35, 0.5$ и 0.75 . Пунктир – линии равных значений $a_{\text{H}_2\text{O}}$. Сверху вниз: $0.82, 0.80, 0.78, 0.76$.

3. ПОЛЯРНОСТЬ РАСТВОРА И В-А ПЕРЕХОД ДНК

Как уже говорилось, в водно-метанольных растворах ДНК всегда находится в конформациях, принадлежащих к В-семейству, и при крайне низких значениях активности воды [1,9]. ДНК находится в В-форме и в почти безводном этиленгликоле [10,11]. То же можно сказать о волокнах ДНК, содержащих инозитол, находящиеся в сухом воздухе [12]. Таким образом, вода является не единственным веществом, которое стабилизирует В-форму ДНК. В системах, содержащих такие вещества, как метанол и этиленгликоль для объяснения В-А перехода ДНК

нельзя применять активность воды, как параметр, ответственный за В-А переход ДНК.

Интуитивно ясно, что этанол, изопропанол, диоксан и тетрагидрофуран менее полярные вещества, чем вода, метанол и этиленгликоль. Но как охарактеризовать полярность жидкостей и растворов?

Наиболее простой и физически ясной количественной мерой полярности водосодержащего раствора является поляризуемость, определяемая из формулы Клаузиуса-Мосотти при помощи уравнения, выведенного в работе [13].

$$RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\mu^2}{d^2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} - \frac{\varepsilon^0 - 1}{2\varepsilon^0 + 2} \right). \quad (1)$$

Здесь $\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = a_{\text{H}_2\text{O}}/x_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент активности воды (x – мольная доля), μ и d – дипольный момент и молекулярный диаметр молекулы самого полярного компонента (воды), ε^0 – статическая диэлектрическая проницаемость воды, ε – статическая диэлектрическая проницаемость раствора.

Таким образом, по крайней мере в некоторых случаях, существует простое соотношение между активностью воды и полярностью. Химический потенциал воды $\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_0 + RT \ln a_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_0 + RT \ln \gamma_{\text{H}_2\text{O}} + RT \ln x_{\text{H}_2\text{O}}$, $a_{\text{H}_2\text{O}}$ – активность воды, $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$ – коэффициент активности воды, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ – мольная доля воды в системе. Комбинируя с (1), мы можем написать

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_0 + \frac{\mu^2}{d^2} \left(\frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 2} + \frac{\varepsilon^0 - 1}{2\varepsilon^0 + 2} \right).$$

Однако, мы не производили расчет полярности наших растворов. Мы использовали эмпирический метод измерения полярности жидкого раствора при помощи константы сверхтонкого расщепления (A) в спектре ЭПР нитроксидного спин-зонда [14]. Величина A зависит от взаимодействия неспаренного электрона группы N-O с окружающей средой. Подробности см. в нашей публикации [15] и, особенно, в [16]. Чем более полярна среда, тем больше константа сверхтонкого расщепления A . В качестве спин-зондов мы использовали 2,2,6,6-тетраметил-1N-оксипиперидинол и 2,2,6,6-тетраметил-1N-оксипиперидин уксусную кислоту.

В этой статье мы будем приводить данные только для первого зонда.

Мы растворяли спин-зонды в растворах неэлектролитов таких составов, в которых согласно нашим исследованиям методом кругового дихроизма 50% ДНК находится в форме A и 50% – в форме B. Спектры ЭПР получились на приборе Varian E-104. Величина A измерялась

между центральной и низкопольной компонентами триплетного спектра ЭПР в Гауссах.

В **Таблице 1** приведены данные для точек полуперехода ДНК из формы A в форму B для систем вода-этанол-изопропанол и вода-этанол-диоксан – состав растворов, активность воды и индексы полярности A и ΔA в Гауссах (для 2,2,6,6-тетраметил-1N-окси-пиперидинол). $\Delta A = A - A_0$. A_0 – величина A в отсутствие электрического поля.

Нами был также определен вклад водородных связей в величины ΔA [15,16], но этот вопрос мы не будем рассматривать в данной статье.

Согласно ЭПР-критерию полярность водных растворов метанола выходит за пределы значений полярности, в которых ДНК существует в A-форме. То же можно сказать и о водных растворах этиленгликоля. В безводном метаноле, как и в других одноатомных спиртах, ДНК неустойчива и выпадает в осадок. В почти безводном этиленгликоле двойная спираль ДНК вполне устойчива и, согласно спектрам кругового дихроизма, находится в B-форме. Позже было показано, что в этиленгликоле ДНК денатурирует при более низкой температуре, чем в воде [18,19]. Было бы интересно осуществить B-A переход ДНК в растворах этиленгликоль-менее полярный неэлектролит (например, этанол или изопропанол) и определить соответствующие величины ЭПР-полярностей этих растворов.

По независящим от нас причинам осуществить это не удалось.

Таблица 1

Свойства растворов, в которых половина ДНК переходит из формы B в форму A ($\theta = 0.5$) при 25°C.

Система	X_1	X_2	X_3	a_{H_2O}	A,G	$\Delta A,G$
Вода-этанол-изопропанол	0.556	0.444	0	0.786	16.80	1.50
	0.536	0.332	0.132	0.787	16.80	1.50
	0.527	0.264	0.209	0.791	16.76	1.45
	0.526	0.183	0.291	0.801	16.75	1.45
	0.523	0.141	0.336	0.805	16.75	1.45
Вода-этанол-диоксан	0.498	0	0.502	0.811	16.70	1.40
	0.576	0.372	0.052	0.811	16.80	1.50
	0.592	0.329	0.079	0.780	16.80	1.50
	0.529	0.216	0.055	0.774	16.80	1.50
	0.645	0.145	0.209	0.772	17.75	1.45
	0.701	0	0.299	0.770	16.75	1.45

4. ЭНТАЛЬПИЯ В-А ПЕРЕХОДА ДНК

Из других термодинамических свойств ДНК в водных растворах неэлектролитов нам удалось определить энтальпию В-А перехода в системе вода-этанол [20,21]. В-А переход ДНК при комнатной температуре в этой системе происходит в интервале 36.4–52.2 мольных % этанола. Тепловой эффект, связанный с изменением концентрации раствора очень велик, и на его фоне измерить небольшое изменение, вызванное самим В-А переходом, практически невозможно. Известно, что катион гуанидиния $C(NH_2)_3^+$ стабилизирует В-форму ДНК при концентрации малополярного неэлектролита, превышающей интервал В-А перехода. Для определения энтальпии В-А перехода ДНК были измерены калориметрическим методом энтальпии взаимодействия растворов хлорида гуанидиния с ДНК в В- и А-конформациях в широком интервале концентраций водно-этанольных растворов при 298.15 К. Потенциометрическим методом при помощи натрий-чувствительного электрода были определены концентрации катионов натрия в этих водно-этанольных растворах ДНК, содержащих ионы гуанидиния. Было установлено, что взаимодействие хлорида гуанидиния с ДНК приводит к полному вытеснению ионов натрия, первоначально связанных с ДНК.

Были измерены также энтальпии растворения хлористого гуанидиния в водно-этанольных растворах в широком интервале концентраций (от чистой воды до 90 мольных % этанола.

Для расчета энтальпии В-А перехода использовалась формула

$$\Delta H_{\theta} = \Delta H_1 + \theta \Delta H_2,$$

где ΔH_{θ} – экспериментальная величина изменения энтальпии при введении хлористого гуанидиния в водно-этанольный раствор, содержащий ДНК; ΔH_1 – энтальпия замещения ионов натрия ионами гуанидиния в В-форме ДНК в растворе данного состава; ΔH_2 – энтальпия перехода А-формы ДНК в В-форму; θ – доля А-формы ДНК в растворе данного состава.

Оказалось, что величины ΔH_1 и ΔH_2 мало зависят от состава раствора. Мы нашли, что $\Delta H_1 = 0.93 \pm 0.04$, $\Delta H_2 = 2.50 \pm 0.10$ Дж/моль. Таким образом, энтальпия В-А перехода невелика, что согласуется с малой зависимостью В-А равновесия ДНК от температуры [22].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Вскоре после выхода статьи [16] в группе В.И. Иванова начали изучать В-А переход ДНК в водных растворах трифторэтанола CF_3CH_2OH . Оказалось, что в этих растворах ДНК не выпадает в осадок даже при очень высокой концентрации неэлектролита, в отличие от ранее использованных этанола, изопропанола и других веществ с заметно более низкой полярностью, чем полярность воды. Проведенные нами измерения спектров ЭПР спин-зонда показали, что величины Λ и $\Delta\Lambda$ в трифторэтаноле почти такие же, как и в воде, и значения Λ и $\Delta\Lambda$ водных растворов трифторэтанола практически не зависят от концентрации. Экспериментальных данных по составу пара над этими растворами в то время найти не удалось, поэтому рассчитать

активность воды в этой системе мы не могли. Но было ясно, что в растворах трифторэтанола ДНК реагирует не на те их свойства, которые определяют величины λ и $\Delta\lambda$.

В начале 2000-х годов мы работали над статьей [23], посвященной памяти Л.Е. Минченковой. В ней обсуждались В-А переходы полинуклеотидов в растворах трифторэтанола в воде. К тому времени в литературе появились данные о составе паровой фазы над этими растворами и можно было рассчитать активности воды в области В-А перехода. Оказалось, что в растворах трифторэтанола В-А переход осуществляется при более высоких значениях активности воды, чем мы его наблюдали в растворах, содержащих этанол, изопропанол, диоксан и тетрагидрофуран. Данные, полученные для В-А перехода высокомолекулярной ДНК в водно-трифторэтанольной смеси в 70-х и в начале 80-х, тоже говорили о том, что этот переход происходит совсем не в том интервале значений активности воды, как в других двойных системах вода-неэлектrolит. На какое свойство водных растворов трифторэтанола реагирует ДНК при образовании в них А-формы до сих пор неясно. Их полярность близка к полярности воды, а активность воды в них слишком велика, чтобы в них существовала А-форма ДНК.

ЛИТЕРАТУРА

- Ivanov VI, Minchenkova LE, Schyolkina AK, Poletayev AI. Different conformations of double-stranded nucleic acid in solution as revealed by circular dichroism. *Biopolymers*, 1973, 12(1):89-110.
- Ivanov VI, Zhurkin VB, Zavriev SK, Lysov YuP, Minchenkova LE, Minyat EE, Frank-Kamenetskii MD, Schyolkina AK. Conformational possibilities of double-helical nucleic acids: theory and experiment. *Int. J. Quantum Chem.*, 1979, 16:189-201.
- Malenkov GG. Ionic solvation in DNA. Structural aspects. In: *The Chemical Physics of solvation. Part C*. Amsterdam etc. Elsevier 1988. R. Dogonadze et al., eds., P. 666-682.
- Franklin RE and Gosling RG. The structure of sodium thymonucleate fibers: I. The influence of water content. *Acta Crystallogr.*, 1953, 6:673-677.
- Pilet J and Brahms J. Investigation of DNA structural changes by infrared spectroscopy. *Biopolymers*, 1973, 12(2):387-403.
- Malenkov G, Minchenkova L, Minyat E, Schyolkina A, and Ivanov V. The nature of the B-A transition of DNA in solution. *FEBS Lett.*, 1975, 51:38-42.
- Маленков ГГ, Минасян КА. В-А переход ДНК в водных растворах неэлектролитов. *Молекулярная биология*, 1977, 11(3):352-360.
- Ivanov VI, Zhurkin VB, Minchenkova LE, Minyat EE, Frank-Kamenetskii MD, Schyolkina AK. The B to A transition of DNA in solution. *Journal of Molecular Biology*, 1974, 87:817.
- Girod JC, Johnson WC. *Biochem. Biophys. Acta*, 1975, 150:35.
- Nelson RG, Johnson WC. *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 1970, 41:211.
- Green G, Mahler H. Biochemistry Conformational changes of deoxyribonucleic acid and polydeoxynucleotides in water and ethylene glycol. *Biochemistry*, 1971,

- 10(12):2200-2216.
12. Webb SJ, Bhorjee JS. *Can. J. Biochem.*, 1968, 46:692.
13. Brown AS, Ives DJS. The t-butyl alcohol–water system. *J. Chem. SOC. (Lond.)*, 1962, 1608-1619.
14. Griffith P, Dehlinger JSP, Van SP. Shape of the hydrophobic barrier of phospholipid bilayers (Evidence for water penetration in biological membranes). *J. Membrane Biol.*, 1974, 15:159.
15. Malenkov GG, Gagua AV., Timofeev VP. Polarity of the environment as a factor which determines the DNA conformation. *Molecular Biology* 1978, 12, (4), 699-674
16. Malenkov GG, Gagua AV, Timofeev VP. Influence of intermolecular interactions on the DNA conformation. *Int.J.Quant. Chem.*, 1979, 16(4):854-861.
17. Gagua AV, Malenkov GG, Timofeev VP. Hydrogen bond contribution to the isotropic hyperfine splitting constant of nitroxide free radical. *Chem.Phys.Letters*, 1978, 56(3):470-473.
18. Bonner G, Klibanov AM. Structural stability of DNA in nonaqueous solvents. *Biotechnol. Bioeng.*, 2000, 68:339-344.
19. Hammouda B, Worcester D. The Denaturation Transition of DNA in Mixed Solvents. *Biophys J.*, 2006, 91(6):2237-2242.
20. Маленков ГГ, Минасян КА. Оценка энтальпии В-А перехода ДНК в водно-этанольном растворе. *Биофизика*, 1976, 21(4):578-579.
21. Минасян КА, Воробьев АФ, Маленков ГГ. Определение энтальпии В-А конформационного перехода ДНК в водно-этанольных растворах. *Молекулярная биология*, 1987, 21(5):1329-1338.
22. Ivanov VI, Krylov DYu, Minyat EE, Minchenkova LE. *J.Biomolec. Struct. Dyn.*, 1983, 1:353-450.
23. Tolstorukov Y, Ivanov VI, Malenkov GG, Jernigan RL, Zhurkin VB. Sequence-dependent B-A transition in DNA evaluated with dimeric and trimeric scales. *Biophysical Journal*, 2001, 81(12):3409-3421.

Маленков Георгий Георгиевич

д.х.н., профессор

Институт физической химии и электрохимии им А.Н Фрумкина РАН

Москва 119991, Россия

egor38@mail.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.137

Гидратация–дегидратация белков цитоскелета клетки и проблема старения

Яшкичев В.И.

Московский педагогический государственный университет, <http://mpgu.su/>

Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: vyashkichev@yandex.ru

Поступила 19.05.2021, рецензирована 30.05.2021, принята 04.06.2021

Аннотация: Рассматривается роль воды в белках цитоскелета клетки и изменение ее объема под действием температуры. Предлагается механизм пульсации клетки, ведущим фактором которого является гидратация-дегидратация белков ее цитоскелета.

Ключевые слова: клетка, белки, цитоскелет, гидратация, дегидратация, температура, старение

УДК 542.934.8, 612.67

Для цитирования: Яшкичев В.И. Гидратация–дегидратация белков цитоскелета клетки и проблема старения. РЭНСИТ, 2021, 13(2):137-140. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.137.

Hydration–dehydration of cell cytoskeleton proteins and the problem of aging

Vladimir I. Yashkichev

Moscow Pedagogical State University, <http://mpgu.su/>

Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: vyashkichev@yandex.ru

Received May 19, 2021, peer-reviewed May 30, 2021, accepted June 04, 2021

Abstract: The role of water in cell cytoskeleton proteins and the change in its volume under the influence of temperature are considered. The mechanism of cell pulsation is proposed, the leading factor of which is hydration-dehydration of its cytoskeleton proteins.

Keywords: cell, proteins, cytoskeleton, hydration, dehydration, temperature, aging

UDC 542.934.8, 612.67

For citation: Vladimir I. Yashkichev. Hydration–dehydration of cell cytoskeleton proteins and the problem of aging. RENSIT, 2021, 13 (2):137-140. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.137.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (137)

2. МИКРОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ-ДЕГИДРАТАЦИИ БЕЛКОВ ЦИТОСКЕЛЕТА КЛЕТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ (139)

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (140)

ЛИТЕРАТУРА (140)

1. ВВЕДЕНИЕ

Статья посвящена памяти О.Я. Самойлова, открывшего для меня мир воды – мир очень маленьких и наверняка самых активных молекул. Его книга «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов» [1] с ее молекулярно-кинетическим подходом к явлению гидратации ионов в растворах многие годы ведет

меня в моих исследованиях.

В настоящей работе предлагается обсуждение роли молекул воды в пульсациях клетки и в старении человека.

1.1. В экспериментах академика А.А. Ухтомского (физиолога, автора учения о доминанте) на мышечных клетках человека, в частности, было показано, что клетка мышцы в подогреваемой воде при 42°C сокращает объем [2].

А.А. Ухтомский в своих работах не объясняет результат этого удивительного опыта. О чем же должен подумать ученик О.Я. Самойлова? Наверняка он должен подумать, а не играют ли здесь важную роль эти маленькие и вездесущие молекулы – молекулы

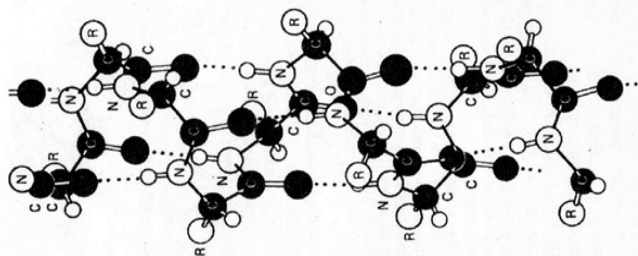


Рис. 1. Структура α -спирали [3, с. 67].

воды. На Рис. 1 представлена структура белка альфа-спирали. Тепловое движение расплывает конфигурацию, а водородные связи (на рисунке показаны пунктиром) между атомами Н и О (атомы находятся на разных, но соседних витках), стабилизируют ее. Тепловое движение оказывает влияние на эти связи, они ослабевают и даже в ряде случаев рвутся. Это используют молекулы воды, чтобы внедрится между витками белка. Молекулы воды, внедряясь в пространство между витками, стабилизируют спираль и вместе с этим удлиняют ее. Именно в этом проявляется высокая реакционная способность молекул воды, их «вездесущность».

Альфа-спираль используется здесь как наглядная модель. Цитоскелет клетки построен из глобулярных белков. Это прежде всего актин. Отметим, что актин не только двигательный белок, но и структурный. В настоящее время установлено, что актин является структурным белком любых клеток эукариот. Все сказанное о внедрении молекул воды в межвитковое пространство альфа-спирали остается в силе и для актина, так как глобула актина это свернутая в клубок альфа-спираль. Наличие молекул воды между витками белка экспериментально обнаружено в работе [4].

Вернемся к опыту А.А. Ухтомского. Предложим версию: в межвитковом пространстве белков цитоскелета находятся молекулы воды. Этим они увеличивают объем клетки. С ростом температуры им все труднее там удерживаться, и при 42°C молекулы воды уходят из межвиткового пространства белков цитоскелета. Этот уход уменьшает объем клетки.

Вывод: гидратация белков цитоскелета увеличивает объем клетки, а их дегидратация объем клетки уменьшает.

Но что происходит, когда клетка увеличивает объем? Очевидно, что возникает сила всасывания, которая помогает клетке через мембранные каналы получать необходимые для ее жизни вещества. А сжатие клетки через каналы вытесняет из нее вредные продукты метаболизма.

1.2. Опыт В.Н. Жолкевича [5,6]: под стакан помещались корешки (разные, но чаще кукурузы). Через некоторое время стенки стакана начинали запотевать и затем на срезе корешков появлялись капельки экссудата. Об этом опыте В.Н. Жолкевич, частности, упомянул, делая доклад на Президиуме АН СССР. Доклад опубликован [5].

Версия (моя, других нет): остатки разрезанных клеток теряли воду, которая испарялась из них и которой запотевали стенки стакана. Эта потеря воды вызывала дегидратацию белков цитоскелета, клеточные остатки сжимались, выдавливая из себя капельки экссудата.

Вывод: межвитковое пространство цитоскелета при нормальной температуре может вместить определенное количество молекул воды, определяемое генотипом клетки. Это максимальное количество межвитковой воды не зависит от содержания воды в клетке, но только до определенного предела. Если содержание воды в клетке становится ниже этого предела, то возникает связь между содержанием воды в клетке и гидратацией цитоскелета. А именно, меньше воды в клетке – меньше молекул воды в межвитковом пространстве цитоскелета. Следовательно, слабее гидратация цитоскелета, и, что необходимо отметить, уменьшается клеточный объем.

В поведении молекул воды как в опыте А.А. Ухтомского, так и в опыте В.Н. Жолкевича есть нечто общее. В опыте А.А. Ухтомского молекулы воды уходят, когда повышение температуры достигает определенного предела – 42°C. И в опыте В.Н. Жолкевича должен быть достигнут предел в содержании клеткой воды, после которого устанавливается связь между общим количеством воды в клетке и количеством воды в межвитковом пространстве цитоскелета.

1.3. Пульсации клеток экспериментально обнаружены во многих работах. Пульсации объема паренхимных растительных клеток и

диаметра стеблей экспериментально обнаружены в работах В.Н. Жолкевича [5,6]. Пульсации эндотелиальных клеток кровеносных капилляров показали электронно-микроскопические исследования Уайта [7]. С. Куффлер и Дж. Николс [8] подробно описали ритмические изменения мембранного потенциала нервной клетки. Эта работа сыграла важную роль в понимании механизма пульсации клеток.

В работе С. Куффлера и Дж. Николса [8] по изучению мембранного потенциала нервной клетки было установлено, что положительный заряд снаружи клетки создают ионы натрия. Внутри клетки ионов натрия практически нет, но есть ионы калия, а создают отрицательный заряд в клетке белки.

Мембранный потенциал (Рис. 2) непрерывно изменяется: от -70 мВ он увеличивается до -50 мВ, а затем возвращается в исходное состояние. За этим следует новый цикл, и так далее, пока не возникнет потенциал действия. Из рис. 2 можно видеть, что кривая деполяризации (1-3) круче кривой реполяризации (3-4).

Версия С. Куффлера и Дж. Николса: под действием градиента заряда и градиента концентрации ионы натрия идут в клетку. При определенной концентрации ионов натрия активируется фермент натриевая АТФ-аза. Начинается гидролиз АТФ с выделением тепла и повышением температуры. Повышение температуры выводит ионы натрия из клетки. После этого начинается новый цикл.

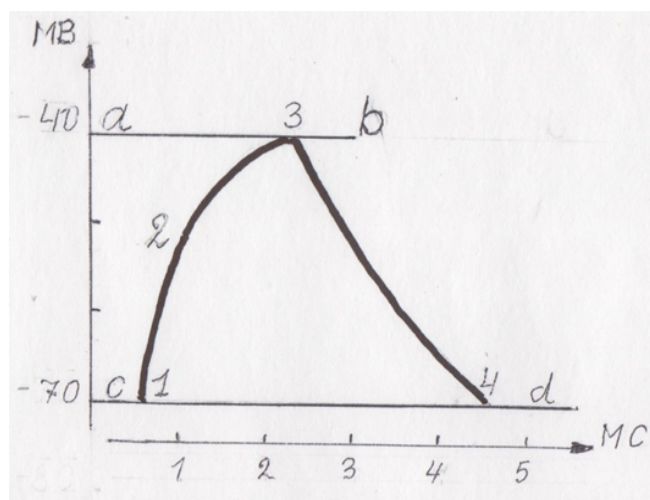


Рис. 2. Изменение мембранного потенциала тела нейрона при его пульсации. cd – потенциал покоя, ab – потенциал (порог) активации.

2. МИКРОДИНАМИКА ГИДРАТАЦИИ-ДЕГИДРАТАЦИИ БЕЛКОВ ЦИТОСКЕЛЕТА КЛЕТКИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Версия С. Куффлера и Дж. Николса требует важных добавлений. Вот они: молекулы АТФ, как известно, не плавают, а прикреплены к цитоскелету. Именно здесь локально температура достигает 42°C и согласно опыту А.А. Ухтомского белки цитоскелета дегидратируют. Клетка, сжимаясь, удаляет ионы натрия из клетки, причем, подчеркнем это, действуя против градиентов заряда и концентрации. Важно, что при этом через мембранные каналы уходят и молекулы воды и вредные продукты метаболизма.

Что происходит дальше? Температура в клетке понижается и дегидратацию сменяет гидратация – самопроизвольный процесс внедрения молекул воды в межвитковое пространство белков цитоскелета. Объем клетки увеличивается. Возникает сила всасывания, которая вместе с градиентом заряда (и после деполяризации в клетке остается минус, а вне клетки – плюс) и градиентом концентрации ионов натрия (плюс вне клетки создают, в основном, именно эти катионы) приводит ионы натрия в клетку. В клетку при этом также приходят молекулы воды и другие необходимые клетке вещества.

Теперь становится понятным тот факт (см. рис. 2), что кривая деполяризации гораздо круче кривой реполяризации. Входят ионы натрия в клетку (деполяризация) под действием всех трех сил, а выходят (реполяризация) под действием только силы сжатия, а градиенты заряда и концентрации этому препятствуют.

Вывод: с этими добавлениями версия Куффлера и Николса становится описанием механизма пульсаций клеток, в котором наряду с гидролизом АТФ решающую роль играют гидратация и дегидратация цитоскелета, а следовательно молекулы воды.

Но вернемся к О.Я. Самойлову. Не случайно в клетке находятся именно ионы калия. Эти большие однозарядные катионы с «отрицательной» гидратацией делают молекулы воды еще более активными, еще более реакционноспособными. А, следовательно, в их присутствии гидратация цитоскелета усиливается и увеличивается амплитуда пульсаций.

Подчеркнем: пульсации жизненно необходимы для клетки. С их помощью клетка получает необходимые вещества и освобождается от продуктов метаболизма. Кроме того, это механизм превращения тепловой энергии в механическую. Превращение тепловой энергии в механическую широко используется в организме [9].

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теперь можно перейти к вопросу, почему человек стареет.

Количество воды у человека с возрастом уменьшается. Если у 20-летнего воды 75%, то у 70-летнего только 65% [10]. Причем убыль идет за счет клеточной воды: между 20 и 70 годами отношение клеточной воды к внеклеточной уменьшается от 1.1 до 0.8 [10].

Предложим механизм потери клеткой воды. Суть его в том, что вода поступает в клетку при более низкой температуре, чем выходит из нее. Повышение температуры в результате гидролиза АТФ ослабляет связи между молекулами воды. Молекуле воды теперь легче двигаться и уйти. Таким образом, при каждой пульсации в клетку приходит меньше воды, чем выходит. А это и есть обезвоживание клетки. И идет оно неотвратимо.

Обсуждая опыт В.Н. Жолкевича, мы выяснили, что при достаточном содержании молекул воды в клетке нет связи между уменьшением воды в клетке и заполнением молекулами воды межвиткового пространства цитоскелета. Для человека это соответствует молодости и зрелости. Но неотвратимое обезвоживание клеток приводит к пределу, после которого начинает уменьшаться амплитуда пульсаций. При дальнейшем обезвоживании клетка переходит этот предел. С этого начинается старение, когда обезвоживание клеток уменьшает амплитуду их пульсаций. Клетки начинают все в большей степени недополучать необходимые вещества и все хуже очищаются. Прежде всего это возбудимые клетки, причем это касается как клеток, которые делятся, так и тех, которые не делятся. Мозг после 50 лет каждые 10 лет теряет 5% своего веса [11,12]. Потери мышц не меньше. К 70 годам человек теряет до 12 кг мышц [9]. Существуют многие десятки теорий и гипотез старения [11,13,14]. И в каждом случае,

по-видимому, поработав, можно, увидеть, что старость это результат обезвоживания возбудимых клеток: клеток мозга, желёз и мышц.

Олег Яковлевич Самойлов мечтал о том времени, когда воду в организме не будут рассматривать просто как среду, в которой разворачиваются жизненные, клеточные процессы. Он был уверен, что молекулы воды играют определяющую роль в этих процессах. Олег Яковлевич был гений. Он, не умри так рано, сделал бы и больше, и лучше, чем мы, его ученики. И большое спасибо Маргарите Николаевне Родниковой за ее работу, за то, что этот семинар существует.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлов ОЯ. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. М., Изд. АН СССР, 1957, 182 с.
2. Ухтомский АА. *Собрание сочинений*. Л., ЛГУ, 1952, т. 3. Ухтомский АА. *Избранные труды*. Ленинград, Наука, 1978.
3. Филиппович ЮБ. *Основы биохимии*. М., Агар, 1999.
4. Angel TE, Gupta S, Jastrzebska B, Palczewski K, Chance MR. Structural waters define a functional channel mediating activation of the GPCR, rhodopsin. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106(34):14367-14372.
5. Жолкевич ВН. *Транспорт воды в растении и его эндогенная регуляция*. М., Наука, 2001.
6. Жолкевич ВН, Гусев РА, Капля ГИ и др. *Водный обмен растений*. М., Наука, 1989.
7. Уайт А, Хендлер Ф, Смит Э и др. *Основы биохимии*. М., Мир, 1981.
8. Куффлер С, Николс Дж. От нейрона к мозгу. М., Мир, 1979, 439 с.
9. Яковлев НН. *Химия движения*. Л., Наука, 1983.
10. Батмангхелидж Ф. *Вода – натуральное лекарство*. Минск, Попурри, 2005.
11. Анисимов ВН. *Эволюция концепций в геронтологии*. М., Эскулап, 1999, 130 с.
12. Джха Алок. *Как жить вечно*. М., Э, 2016.
13. Лэмб М. *Биология старения*. М., Мир, 1980, 206 с.
14. Чаплинская ЕВ, Бутвиловский ВЭ. *Старение: теории и генетические аспекты*. Минск, БГМУ, 2014.

Яшкичев Владимир Иванович

д.х.н., проф.

Московский педагогический гос. университет
1/1, ул. М. Пироговская, Москва 119991, Россия
vyashkichev@yandex.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.141

Корреляция поступательного и вращательного движения молекул воды в молекулярно-динамических моделях

Волошин В.П.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, Сибирское отделение РАН,
<http://www.kinetics.nsc.ru/>

Новосибирск 630090, Российская Федерация

E-mail: voloshin@kinetics.nsc.ru

Поступила 30.04.2021, рецензирована 20.05.2021, принята 1.05.2021

Аннотация: Движение жёсткой молекулы в компьютерной модели можно описать как сумму перемещения центра масс молекулы и вращения молекулы вокруг оси, проходящей через этот центр. Взаимодействие молекулы со своим окружением приводит к возникновению корреляции между этими движениями. Ранее в [1] нами были изучены распределения углов между направлениями векторов перемещения и осей вращения молекул воды, а также между ними и внутренними векторами этих молекул. В данной работе описывается корреляция величин этих перемещений, то есть длин векторов перемещений и углов сопутствующих вращений. Рассчитаны коэффициенты корреляции этих характеристик на интервалах различной продолжительности при разных температурах и давлениях, определены характерные времена сохранения этих корреляций. Мы полагаем, что найденные нами времена представляют собой времена жизни локальных окружений молекул. Для молекул воды изменение локального окружения сопровождается изменением структуры ближайшего участка сетки водородных связей, а потому времена жизни локальных окружений близки к временам жизни этих связей.

Ключевые слова: молекулярно-динамическое моделирование, вода, пространственное смещение, угловое смещение, корреляция перемещения и вращения

УДК 532.74

Для цитирования: Волошин В.П. Корреляция поступательного и вращательного движения молекул воды в молекулярно-динамических моделях. РЭНСИТ, 2021, 13(2):141-148. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.141.

Correlation of Translational and Rotational Motion of Water Molecules in Molecular Dynamic Models

Vladimir P. Voloshin

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, <http://www.kinetics.nsc.ru/>
 Novosibirsk 630090, Russian Federation

E-mail: voloshin@kinetics.nsc.ru

Received 27 April, 2021, peer-reviewed 10 May, 2021, accepted 24 May, 2021

Abstract: The motion of a rigid molecule in a computer model can be described as the sum of the displacement of the center of mass of the molecule and the rotation of the molecule around an axis passing through this center. The interaction of a molecule with its environment leads to a correlation between these movements. Earlier in [1], we studied the distributions of angles between the directions of the displacement vectors and the axes of rotation of water molecules, as well as between them and the internal vectors of these molecules. This paper describes the correlation of the magnitudes of these displacements, that is, the lengths of the displacement vectors and angles of accompanying rotations. The correlation coefficients of these characteristics are calculated for intervals of different durations at different temperatures and pressures, and the characteristic

times of preservation of these correlations are determined. We believe that the times found by us represent the lifetimes of the local environments of molecules. For water molecules, a change in the local environment is accompanied by a change in the structure of the nearest section of the network of hydrogen bonds, and therefore the lifetimes of local environments are close to the lifetimes of these bonds.

Keywords: molecular dynamics simulation, water, translational displacement, angular displacement, correlation of displacement and rotation

UDC 532.74

For citation: Vladimir P. Voloshin. Correlation of Translational and Rotational Motion of Water Molecules in Molecular Dynamic Models. *RENSIT*, 2021, 13(2):141-148. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.141.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (142)
 2. МОДЕЛИ (143)
 3. ПОСТУПАТЕЛЬНЫЕ И УГЛОВЫЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ (143)
 4. КОРРЕЛЯЦИЯ ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ И УГЛОВЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ (145)
 5. ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ (147)
 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (147)
- ЛИТЕРАТУРА (148)

1. ВВЕДЕНИЕ

Движение любой молекулы можно разложить на два формально независимых движения – поступательное и вращательное. В качестве поступательного можно рассмотреть перемещение центра масс молекулы. Тогда оставшееся движение будет представлять собой вращение молекулы вокруг оси, проходящей через этот центр. Если молекула жёсткая, то есть изменением расстояний между её атомами можно пренебречь, такое описание будет однозначно предсказывать положение и движение каждого атома молекулы.

Результатом молекулярно-динамического моделирования являются координаты центра каждого атома модели в любой момент времени относительно исходно заданной системы координат. Положение атома относительно начала координат можно изобразить с помощью радиус-вектора, проведённого из этого начала к текущему положению центра атома. Перемещение атома описывается с помощью вектора перемещения, равного разнице радиус-векторов его конечного и начального положений. То есть, и положение, и перемещение атома описывается в одной и той же форме – в виде вектора, проведённого

к текущему положению атома либо из начала координат, либо из начального положения на интервале движения.

Мы предлагаем свести описание вращения молекул к столь же простой схеме. Для этого для молекул каждого вида определим собственную систему координат, поместив её начало в центр масс молекулы, и выбрав направления осей по положению её атомов. Ориентацию молекулы, в которой направления осей собственной системы совпадают с направлениями осей системы координат модельного бокса, будем называть базовой или нулевой. Любую текущую ориентацию опишем параметрами вращения, переводящего молекулу из базовой ориентации в текущую. Таким образом, мы зададим пространство ориентаций выбранного вида молекул, в котором роль начала координат будет играть базовая ориентация этих молекул, а параметры вращения, переводящего её в текущие ориентации – координатами этих ориентаций. Вращение, переводящее молекулу из некоторой начальной ориентации в конечную, будут сопровождаться изменением координат в этом пространстве, то есть представлять собой перемещение в нём. То есть, при таком подходе и текущие ориентации, и вращения между ними будут записываться в одной и той же форме – параметрами вращения.

Такой подход можно реализовать для любого способа описания вращений, например, с помощью углов Эйлера или матриц вращения. Однако наиболее удобной для этого оказалась алгебра кватернионов. Кватернион представляет собой гиперкомплексное число с одной действительной и тремя разными мнимыми компонентами. Каждому вращению на угол φ вокруг единичной оси \mathbf{u} соответствует

кватернион, действительная часть которого равна $\cos(\varphi/2)$, а три мнимые соответствуют вектору $\mathbf{u} \cdot \sin(\varphi/2)$, направленному вдоль оси вращения. То есть, в отличие от других способов описания вращения, кватернион содержит параметры вращения практически в явном виде. В Приложении к работе [1] приведено детальное изложение процедур по использованию алгебры кватернионов для описания текущих ориентаций, вращений между ними и преобразованию векторов при переходе от внутренней системы координат молекулы к системе координат модели и обратно.

Поступательное и вращательное движения являются независимыми только у изолированной молекулы. Взаимодействие молекулы с окружением приводит к возникновению корреляции между этими видами движений. В работе [1] мы показали, что в модели жидкой воды наиболее часто вектор перемещения перпендикулярен оси вращения. Одновременно с этим вектор перемещения часто параллелен вектору нормали, а ось вращения параллельна отрезку, соединяющему центры атомов водорода данной молекулы. Эти закономерности соответствуют движению, при котором молекула воды раскачивается на двух наиболее сильных водородных связях, обычно таких, в которых данная молекула участвует как донор протона. Впрочем, все распределения достаточно широкие, и потому представленная картина описывает лишь наиболее вероятные виды движения молекул воды, и не охватывает всё их разнообразие. В данной работе мы изучаем корреляции не направлений, но величин пространственных перемещений и углов вращения молекул, а также определяем характерные времена сохранения этих корреляций.

2. МОДЕЛИ

В работе использованы модели воды, приготовленные с помощью пакета молекулярно-динамического моделирования LAMMPS [2]. Каждая модель содержит 8000 молекул с потенциалом взаимодействия TIP4P/2005 [3] в кубическом боксе с периодическими граничными условиями, шаг моделирования 2 фс. При давлении 1 бар были приготовлены модели с температурой 260, 280, 300, 330 и 360

К. Кроме того, при температуре 300 К были рассчитаны модели с давлением 2, 5, 10 и 15 Кбар. Предварительная релаксация длилась не менее 1 нс. Для анализа перемещений и вращений использовались по 20 000 мгновенных конфигураций через каждые 200 фс. Для каждой молекулы каждой записанной конфигурации были определены координаты центров масс молекул, а также кватернионы их текущих ориентаций [1]. Расчёт пространственных и угловых перемещений производился для интервалов времени 0.2, 0.4, 0.6, 1, 2, 4 и 6 пс. Для каждого интервала в качестве начальной и конечной конфигураций использовались все возможные пары, разделённые таким интервалом; таким образом, для наиболее короткого интервала было использовано по 20 000 наборов смещений для каждой из 8000 молекул, а для наиболее длинного по 19 970 наборов.

Для вычисления автокорреляционных функций поступательных и вращательных скоростей, а также для определения времён жизни водородных связей, дополнительно использовалось по 60 000 мгновенных конфигураций для тех же моделей, но на этот раз на каждом шагу моделирования, то есть через 2 фс.

3. ПОСТУПАТЕЛЬНЫЕ И УГЛОВЫЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ

Рассмотрим вначале поступательные и вращательные смещения по отдельности. На **Рис. 1** представлены распределения поступательных (а) и вращательных (б) смещений молекул воды за разные интервалы времени в модели при температуре 300 К и давлении 1 бар. На врезках показаны зависимости средних квадратов соответствующих смещений от длительности движения. Для поступательных смещений эта зависимость уже после 1 пс выглядит как прямая линия в соответствии с формулой Эйнштейна для трёхмерного пространства. Вращательные смещения можно рассматривать как смещения на поверхности сферы. В модели случайных независимых вращений при малых углах полного поворота, где поверхность сферы практически плоская (косинус угла очень близок к 1), средний квадрат

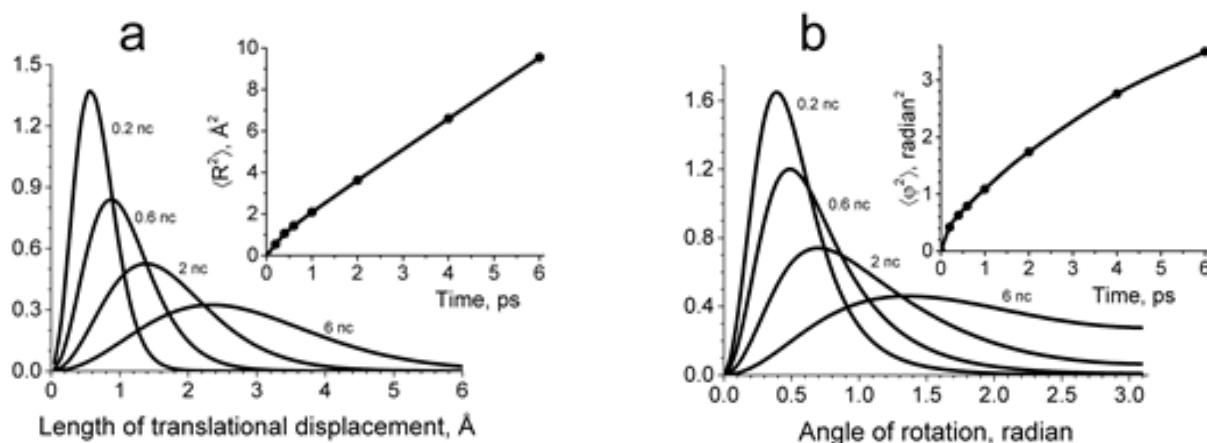


Рис. 1. Распределения поступательных (а) и угловых (б) перемещений молекул воды при $P = 1$ бар, $T = 300$ за разные промежутки времени (указаны около кривых). На врезках – зависимости средних квадратов соответствующих смещений от времени.

угла поворота также пропорционален времени согласно формуле Эйнштейна для случайного движения на плоскости. Однако даже в такой модели по мере увеличения угла наклон зависимости постепенно понижается, вначале из-за нарастающего отклонения от плоскости, а затем из-за ограничения достоверно определяемого угла поворота значением π . В модели воды помимо этого существует корреляция между последовательными молекулярно-динамическими шагами, а потому даже на коротких временах зависимость среднего квадрата угла поворота отклоняется от прямой, аналогично тому, как это проявляется на зависимости среднего квадрата длины перемещения центра масс. В результате зависимость среднего квадрата угла поворота в модели воды (Рис. 1б) нигде не описывается прямой линией.

Корреляция между скоростями молекул в последовательных шагах моделирования может быть показана с помощью автокорреляционной функции. Для расчёта данной функции мы использовали в качестве начальных 50 000 конфигураций из набора конфигураций через 2 фс, и вычисляли средние скалярные произведения скоростей в начальных и последовательных конфигурациях. Для поступательного движения использовали скорости атомов кислорода, а угловые скорости извлекали из кватернионов вращения, рассчитанных сравнением кватернионов ориентаций молекул в начальной и конечной

конфигурациях.

На Рис. 2 приведены автокорреляционные функции поступательных (пунктир) и вращательных (сплошная линия) скоростей молекул воды, нормированные на величину среднего квадрата соответствующих скоростей. Нормированные автокорреляционные функции начинаются со значения 1 (идеальная корреляция начальных скоростей самих с собой) и вначале монотонно уменьшаются, поскольку со временем модули и направления скоростей молекул постепенно изменяются. Положение первого минимума отмечает время, при котором

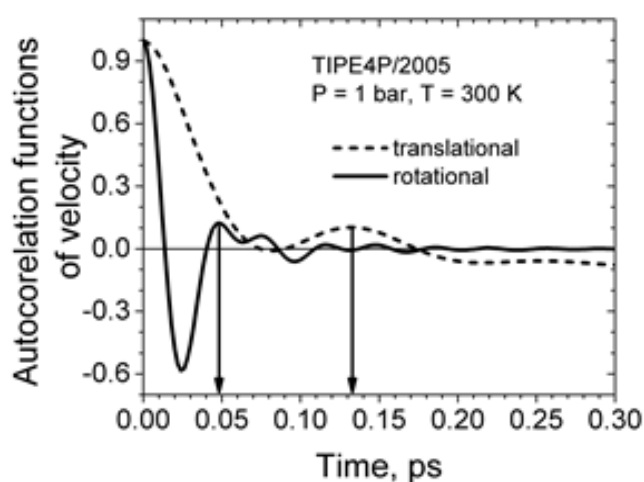


Рис. 2. Нормированные автокорреляционные функции поступательных и вращательных скоростей молекул воды при $P = 1$ бар и $T = 300$ К. Стрелками показаны положения вторых максимумов, соответствующих периодам основных трансляционных и либрационных колебаний.

наибольшее количество молекул изменило свои скорости на противоположные. Следующий за ним второй максимум представляет время, при котором наибольшее количество молекул оказалось вновь движущимся в первоначальном направлении. Положения этих максимумов (показаны вертикальными стрелками) соответствуют периодам основных колебаний. Для трансляционных колебаний период таких колебаний составляет примерно 130 фс (от 117.1 фс в модели с наибольшим давлением до 134.8 фс в модели с наибольшей температурой), для либрационных – около 47 фс (от 45.3 фс до 49.3 фс в тех же моделях). Это означает, что в течение одного трансляционного колебания молекула воды успевает совершить несколько либрационных колебаний. Сложная форма автокорреляционной функции угловых скоростей наводит на мысль, что молекула воды участвует одновременно в нескольких либрационных колебаниях с близкими частотами.

4. КОРРЕЛЯЦИЯ ПОСТУПАТЕЛЬНЫХ И УГЛОВЫХ ПЕРЕМЕЩЕНИЙ

Корреляцию между модулями поступательных и вращательных перемещений можно изобразить с помощью двухмерной диаграммы, показанной на **Рис. 3**. Здесь использовались смещения молекул воды для интервала 0.6 пс в той же модели, что на предыдущих рисунках. Данная диаграмма показывает, что корреляция между этими модулями явно присутствует, и она

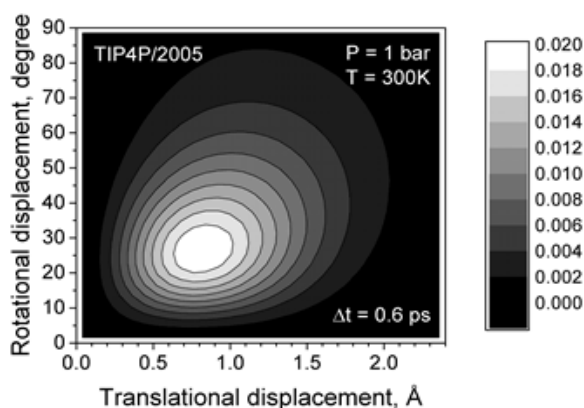


Рис. 3. Совместное распределение длины перемещения центра масс молекулы воды (по горизонтали) и угла её поворота (по вертикали) за время движения 0.6 пс.

положительная, хотя довольно слабая.

Численно корреляцию между произвольными характеристиками x и y одной и той же системы из n объектов можно описать с помощью коэффициента корреляции Пирсона:

$$r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle) \cdot (y_i - \langle y \rangle)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2 \cdot \sum_{i=1}^n (y_i - \langle y \rangle)^2}}, \quad (1)$$

где $\langle x \rangle = (\sum_{i=1}^n x_i) / n$ – среднее значение характеристики x . Ошибка вычисления этого коэффициента определяется по формуле

$$m_{xy} = \sqrt{(1 - r_{xy}^2) / (n - 2)}.$$

В наших расчётах мы использовали идентичную, но более удобную формулу:

$$r_{xy} = \frac{\langle xy \rangle - \langle x \rangle \cdot \langle y \rangle}{\sigma_x \cdot \sigma_y}, \quad (2)$$

где $\langle xy \rangle = (\sum_{i=1}^n x_i \cdot y_i) / n$, $\sigma_x = \sqrt{\langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2}$, $\langle x^2 \rangle = (\sum_{i=1}^n x_i^2) / n$. Коэффициент корреляции принимает значения от максимального +1 (идеальная корреляция, когда характеристики растут и уменьшаются синхронно и в равной степени) до минимального -1 (идеальная антикорреляция, когда рост одной характеристики сопровождается синхронным понижением другой характеристики). Для полностью независимых характеристик коэффициент равен 0. Коэффициент корреляций смещений, изображённых на Рис. 3, равен $r_{xy} = 0.303$, а ошибка его определения $m_{xy} = 0.00024$. То есть, между величинами поступательных и вращательных смещений в данной модели достоверно присутствует слабая положительная корреляция.

Величина коэффициента корреляции поступательных и вращательных смещений молекул воды зависит от термодинамических условий модели, а также от длительности движения Δt . Результаты представлены на **Рис. 4** для моделей с разными температурами (a), и с разными давлениями (b). Повышение температуры или давления при любой фиксированной длительности движения уменьшает значение коэффициента корреляции.

При изменении длительности движения коэффициент корреляции в любой модели

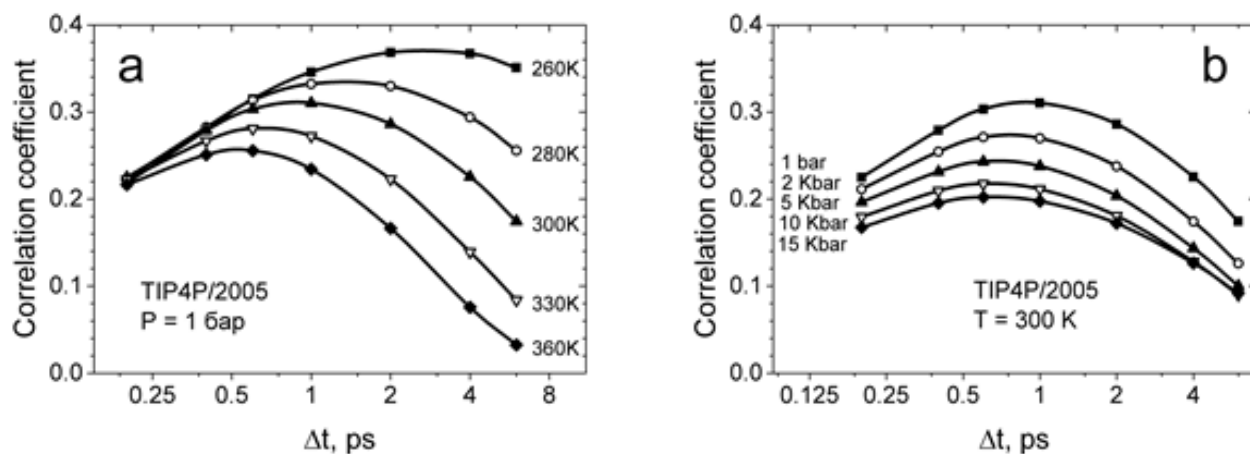


Рис. 4. Зависимость коэффициента корреляции поступательных и вращательных смещений от длительности движения Δt для моделей с разной температурой (a) и разным давлением (b).

проходит через максимум. Длительность, при котором коэффициент принимает максимальное значение, очень сильно зависит от температуры (от 0.5 до 2.7 пс) и почти не зависит от давления (от 0.6 до 0.9 пс) (см. также Рис. 5). Эти времена существенно больше, чем периоды трансляционных колебаний (порядка 130 фс) и тем более либрационных колебаний (порядка 50 фс), которые мы определили по автокорреляционным функциям скоростей.

Таким образом, за время сохранения корреляции между поступательным и вращательным перемещением молекула воды успевает совершить множество трансляционных колебаний, и ещё больше либрационных. Сохранение корреляции не взирая на колебания означает, что все они происходят в неизменном локальном

окружении. Рост коэффициента корреляции на малых временах связан с нивелированием случайных отклонений текущей формы этого окружения от его средней равновесной формы. Понижение коэффициента при больших временах происходит из-за роста числа молекул, окружение у которых изменилось. В результате всё чаще начальные и конечные положения оказываются принадлежащими движениям в разных условиях, между которыми корреляция практически отсутствует. Таким образом, длительность интервала времени, при которой корреляция поступательного и вращательного движения проявляется в наибольшей степени, является характерным временем сохранения локального окружения молекул воды в почти неизменном виде, то есть временем жизни этого локального окружения.

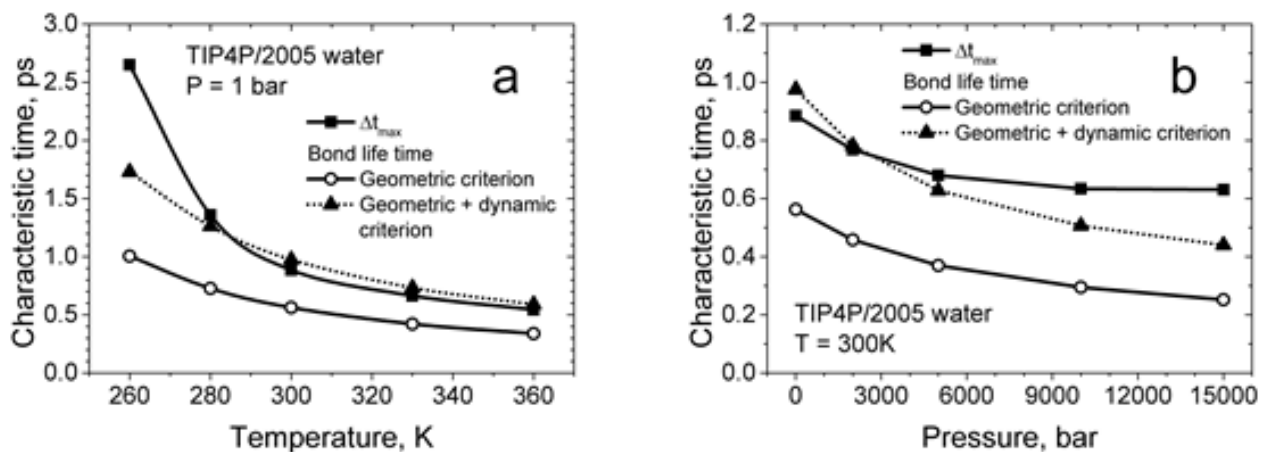


Рис. 5. Сравнение характерных времён жизни локальных окружений молекул воды Δt_{max} (■) со средними временами жизни водородных связей, определённых согласно чистому геометрическому критерию (○), а также комбинации геометрического и динамического критерия (▲)

5. ВРЕМЕНА ЖИЗНИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Для молекулы воды смена локального окружения сопровождается разрывом каких-либо старых водородных связей и заменой их на новые. На **Рис. 5** произведено сравнение времён жизни локальных окружений Δt_{\max} и средних времён жизни водородных связей, рассчитанных согласно двум разным критериям: на **Рис. 5a** в зависимости от температуры, на **Рис. 5b** от давления. Времена жизни локальных окружений Δt_{\max} показаны чёрными квадратиками. Пустые окружности представляют времена жизни водородных связей, определённых согласно простому геометрическому критерию, часто используемому для их расчёта. Связь между молекулами считается существующей, если расстояние между центрами их кислородов $R_{\text{OO}} < 3.3 \text{ \AA}$, а минимальное расстояние между кислородом одной молекулы и одним из водородом другой $R_{\text{OH}} < 2.45 \text{ \AA}$. Ранее в работах [4-5] мы отмечали, что при использовании подобного критерия существует множество связей, претерпевающих кратковременные разрывы с последующим восстановлением. Поскольку восстановление водородной связи означает, что данная пара молекул осталась в окружении друг друга, мы посчитали, что наиболее кратковременные разрывы можно игнорировать. Это соображение мы реализовали во втором критерии в виде динамической добавки к первому: связи, возникшие согласно первому критерию, считались по второму критерию разорванными только в том случае, если длительность разрыва превышала половину периода основных трансляционных колебаний, определённых по положению второго максимума автокорреляционной функции скорости, как это было сделано на **Рис. 4**. В разных моделях длительность игнорируемого разрыва составляла от 58 до 68 фс. Времена жизни связей, определённые согласно этому комбинированному критерию, на **Рис. 5** показаны треугольниками.

Как видно из **Рис. 5**, времена жизни по геометрическому критерию оказались в 1.5-2 раза меньше, чем времена жизни локального окружения. Однако времена жизни по комбинированному критерию соответствуют

этому времени гораздо лучше. Наибольшие отклонения наблюдаются при наименьшей температуре (260 К) и большом давлении (от 5 Кбар и выше). Возможно, эти отклонения связаны с тем, что при этих условиях молекулы воды согласно комбинированному критерию имеют самое большое среднее количество водородных связей (около 4 при $T = 360 \text{ К}$ и около 4.5 при $P = 15 \text{ Кбар}$). То есть, для изменения локального окружения требуется разорвать больше связей, причём одновременно, поскольку иначе ранее разорванная связь может восстановиться и продлить продолжение существования текущего окружения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Взаимодействие молекул воды с окружением приводит к возникновению корреляции между поступательным и вращательным движением. Коэффициент корреляции Пирсона между длиной пространственного перемещения молекулы воды и углом её поворота за это же время не превышает 0.4, что означает присутствие слабой положительной корреляции между этими характеристиками. С ростом температуры и давления коэффициент уменьшается. Однако его величина зависит также от длительности движения. Достигнув максимума при движении в течение примерно пикосекунды, далее коэффициент корреляции монотонно падает. Мы полагаем, что уменьшение корреляции происходит после изменения локального окружения молекулы, и потому предлагаем считать время достижения максимального значения коэффициента корреляции средним временем жизни локальных окружений. Полученное время существенно превышает периоды основных трансляционных и либрационных колебаний, а значит за время жизни локального окружения молекулы успевает совершить множество таких колебаний.

В рамках картины теплового движения молекул в жидкости, предложенной Я.И. Френкелем, каждая молекула жидкости заметную часть времени колеблется внутри «клетки», сформированной молекулами локального окружения. Выход из клетки происходит только после её разрушения. Возможно, найденное

нами время представляет собой время оседлой жизни молекулы воды, и мы реализовали метод по его определению. В работе [6] было высказано мнение, что именно наличие водородных связей приводит к столь существенному различию в поведении молекулы воды во время оседлой жизни внутри клетки и во время переходов между клетками. Поэтому неудивительно, что найденное нами время жизни локального окружения в воде близко ко времени жизни водородных связей в ней. Более того, эти времена демонстрируют практически одинаковые зависимости от температуры и давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волошин ВП, Наберухин ЮИ. Описание вращательных движений молекул в компьютерных моделях воды с помощью кватернионов. *РЭНСИТ*, 2020, 12(1):69-80; DOI:10.17725/rensit.2020.12.069.
2. Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. *J. Comp. Phys.*, 1995, 117:1-19. URL: <http://lammps.sandia.gov>.
3. Abascal JLF, Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123:234505. DOI: 10.1063/1.2121687.
4. Волошин ВП, Желиговская ЕА, Маленков ГТ, Наберухин ЮИ, Тытик ДЛ. Структуры сеток водородных связей и динамика молекул воды в конденсированных водных системах. *Рос. хим. ж.*, 2001, XLV(3):31-37.
5. Волошин ВП, Наберухин ЮИ. Распределение времени жизни водородных связей в компьютерных моделях воды. *Журн. структ. химии*, 2009, 50(1):84-95.
6. Родникова МН. Особенности растворителей с пространственной сеткой Н-связей. *Журн. физ. химии*, 1993, 67(2):275-280.

Волошин Владимир Петрович

к.ф.-м.н., с.н.с.

Институт химической кинетики и горения им.
В.В. Воеводского СО РАН

3, ул. Институтская, Новосибирск 630090, Россия
voloshin@kinetics.nsc.ru

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.149

Автокорреляционная функция скорости и коэффициент самодиффузии в больших молекулярно-динамических моделях жидкого аргона и воды

Наберухин Ю.И., Аникеенко А. В., Волошин В.П.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, <http://www.kinetics.nsc.ru>
Новосибирск 630090, Российская Федерация

E-mail: naber@ngs.ru, anik@kinetics.nsc.ru, voloshin@kinetics.nsc.ru

Поступила 28.04.2021, рецензирована 07.05.2021, принята 31.05.2021

Аннотация: В моделях жидкого аргона и воды рассчитаны автокорреляционные функции скорости частиц $Z(t)$ методом молекулярной динамики. Большой размер моделей (больше сотни тысяч частиц) позволил проследить эти функции до 50 пикосекунд в аргоне и до 10 пикосекунд в воде и добиться точности расчёта, достаточной для аналитического анализа их формы. Проанализировано различие в определении коэффициента самодиффузии, даваемое законом Эйнштейна и интегралом от $Z(t)$ (интеграл Грина-Кубо), которое в лучшем случае составляет 3%. Асимптота функции $Z(t)$ в аргоне близка по форме к предсказуемому гидродинамикой виду $\alpha t^{-3/2}$, но с амплитудой, зависящей от рассматриваемого интервала времени. В воде асимптота $Z(t)$ не имеет ничего общего с таковой в аргоне: у неё $\alpha < 0$ и показатель близок к $-5/2$, а не к $-3/2$.

Ключевые слова: законы диффузии Эйнштейна и Грина-Кубо, асимптота автокорреляционной функции скорости

УДК 538.91

Для цитирования: Наберухин Ю.И., Аникеенко А. В., Волошин В.П. Автокорреляционная функция скорости и коэффициент самодиффузии в больших молекулярно-динамических моделях жидкого аргона и воды. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):149-156. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.149.

Velocity autocorrelation function and self-diffusion coefficient in large molecular dynamics models of liquid argon and water

Yuri I. Naberukhin, Alexey V. Anikeenko, Vladimir P. Voloshin

Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, <http://www.kinetics.nsc.ru/>
Novosibirsk 630090, Russian Federation

E-mail: naber@ngs.ru, anik@kinetics.nsc.ru, voloshin@kinetics.nsc.ru

Received 27 April, 2021, peer-reviewed 10 May, 2021, accepted 24 May, 2021

Abstract: Autocorrelation function of the particle velocity $Z(t)$ is calculated using the molecular dynamics method in the models of liquid argon and water. The large size of the models (more than a hundred thousand particles) allowed us to trace these functions up to 50 picoseconds in argon and up to 10 picoseconds in water, and to achieve a calculation accuracy sufficient for analytical analysis of their shape. The difference in the determination of the self-diffusion coefficient using Einstein's law and the integral of $Z(t)$ (Green-Kubo integral) is analyzed and it is shown to be 3% at best when t is of the order of several picoseconds. The asymptote of the function $Z(t)$ in argon is close to the power law $\alpha t^{-3/2}$ predicted by hydrodynamics, but with an amplitude that depends on the time interval under consideration. In water, the asymptote of $Z(t)$ has nothing in common with that in argon: it has $\alpha < 0$ and the exponent is close to $-5/2$, and not to $-3/2$.

Keywords: diffusion laws of Einstein and Green-Kubo, asymptote of the velocity autocorrelation function

UDC 538.91

For citation: Yuri I. Naberukhin, Alexey V. Anikeenko, Vladimir P. Voloshin. Velocity autocorrelation function and self-diffusion coefficient in large molecular dynamics models of liquid argon and water. *RENSIT*, 2021, 13(2):149-156. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.149.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (150)
 2. КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ (151)
 3. РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ПО АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СКОРОСТИ (152)
 4. АСИМПТОТА АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СКОРОСТИ (152)
 5. МОМЕНТ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СКОРОСТИ ОСИ АБСЦИСС (154)
 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (154)
- ЛИТЕРАТУРА (155)

1. ВВЕДЕНИЕ

Коэффициент самодиффузии в жидкостях, D , в реальных экспериментах определяется из среднего квадратичного смещения частицы $\langle \Delta R^2(t) \rangle$ на основе закона диффузии Эйнштейна

$$\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6Dt. \quad (1)$$

Этот закон не является строгим и выполняется только при макроскопическом масштабе времени диффузии t , когда соотношение (1) является следствием закона диффузии Фика. Более фундаментальная связь среднего квадратичного смещения с микроскопическими характеристиками теплового движения выражается через автокорреляционную функцию скорости

частиц (АКФС). Основное соотношение между этими характеристиками имеет вид [1-3]

$$\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6 \int_0^t (t-s) Z(s) ds, \quad (2)$$

или

$$\begin{aligned} \langle \Delta R^2(t) \rangle / 6t = \\ = 6 \int_0^t Z(s) ds - \frac{1}{t} \int_0^t s Z(s) ds \equiv A(t) + B(t). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $Z(t)$ – автокорреляционная функция скорости частиц $v(t)$, которая задаётся формулой

$$Z(t) = \langle \mathbf{v}(0)\mathbf{v}(t) \rangle / 3, \quad (4)$$

где скобки $\langle \dots \rangle$ означают усреднение по ансамблю. Закон диффузии Эйнштейна (1) получается из (3) как асимптота при очень большом t , когда $A(t) \gg |B(t)|$. Коэффициент самодиффузии есть теперь

$$D = \int_0^{\infty} Z(t) dt. \quad (5)$$

Эта формула выражает связь макроскопических и молекулярных величин и представляет собой один из вариантов так называемых уравнений Грина–Кубо [2, 3].

Универсальное соотношение (2) известно уже давно, но практически не использовалось, поскольку автокоррелятор

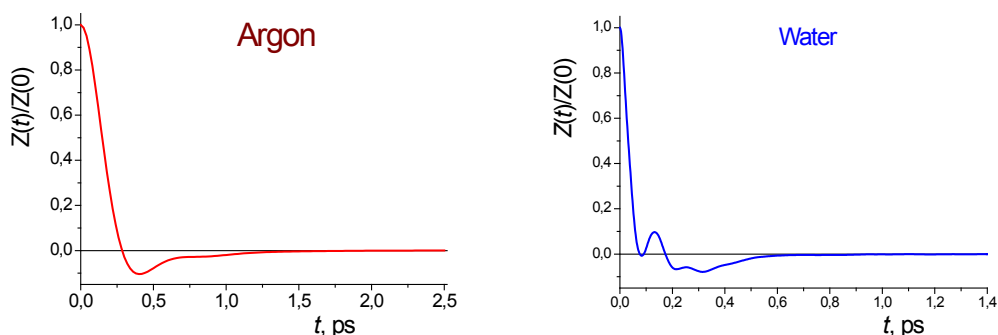


Рис. 1. Нормированные автокорреляционные функции скорости для жидкого аргона (слева) и воды (справа).

скорости $Z(t)$ нельзя определить из эксперимента. Ситуация изменилась, когда метод молекулярной динамики (МД) сделал возможным рассчитывать $Z(t)$ в жидкостях. Функции $Z(t)$, типичный вид которых показан на рис. 1, очень быстро спадают со временем. При рассмотрении рисунка 1 создаётся впечатление, что хорошую оценку интеграла Грина–Кубо (5) можно получить, если в качестве верхнего предела в нём взять время 2-3 пикосекунды. Таким образом, в молекулярно-динамическом моделировании можно использовать два рецепта для расчёта коэффициента самодиффузии: на основе закона Эйнштейна (1) и при помощи уравнения Грина–Кубо (5). Точнее, уравнение (3) можно записать в виде:

$$D_{\text{Einstein}}(t) = D_{\text{Green-Kubo}}(t) + B(t).$$

Первый рецепт задаётся функцией слева: $D_{\text{Einstein}}(t) = \langle \Delta R^2(t) \rangle / 6t$. Функция $D_{\text{Green-Kubo}}(t)$ справа задаёт второй рецепт, в котором подразумевается, что интеграл Грина–Кубо (5) берётся в конечных пределах, то есть это теперь функция $A(t) = \int_0^t Z(s) ds$. Возникает вопрос, насколько согласуется применение этих рецептов в конкретных МД расчётах. В данной работе мы предприняли исследование этой проблемы на основе универсальных соотношений (2) и (3). При этом, мы воспользовались большими МД моделями жидкого аргона, построенными ранее нами в [4,5], и специально рассчитали МД модель воды из 157 464 частиц.

2. КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ

Были построены две молекулярно-динамические (МД) модели жидкого аргона из 500 000 и 3 200 000 атомов в кубической ячейке с периодическими граничными условиями. Использовался потенциал Леннард-Джонса с параметрами $\sigma = 0.3405$ нм, $\epsilon/k_B = 119.8$ К, он обрезался на расстоянии 2.5σ и сдвигался вверх для устранения разрыва на радиусе

обрезания. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось в пакете GROMACS при шаге интегрирования 2 фс с применением стандартных коррекций для энергии и давления. Основное моделирование проводилось при постоянном объёме и температуре $T = 101.83$ К. В приведённых единицах у обеих моделей температура, плотность и давление составляли $T^* = 0.85$, $\rho^* = 0.84$, $P^* = 0.85$, а ребро ячейки было $a = 84\sigma = 28.6$ нм и $a = 156\sigma = 53.2$ нм для малой и большой модели, соответственно.

Модели воды содержали 8 000 и 157 464 молекул, взаимодействующих с потенциалом ТР4Р/2005 [6]. Электростатические взаимодействия рассчитывались методом Particle Mesh Ewald, и радиус обрезания короткодействующих взаимодействий составлял 1 нм. В моделировании поддерживались постоянная температура $T = 300$ К и плотность $\rho = 996$ кг/м³. Ребро ячейки в большой модели составляло $a = 16.8$ нм. АКФС воды рассчитывалась для атомов кислорода.

Из-за большого числа частиц в некоторых моделях и ограниченного размера оперативной памяти компьютера рассчитать АКФС для полной траектории не всегда представляется возможным. Тогда расчёт проводился для коротких последовательных участков траектории, а полученные для них

Таблица 1
Параметры МД траекторий, использованных для вычисления АКФС в моделях аргона и воды.

Тип модели	Обозначение модели	Число молекул	Длина основной траектории, нс	Длина отрезка усредн. АКФС, пс	Кол. участков усреднения	Шаг со-хран. фс
аргон	Argon500-I	500 000	20	1000	20	500
аргон	Argon500-II	500 000	1	20	50	20
аргон	Argon3200	3200000	0.2	20	10	500
вода	Water157-I	157 464	11	500	22	200
вода	Water157-II	157 464	1.1	50	22	20
вода	Water8	8 000	0.12	1	120	2

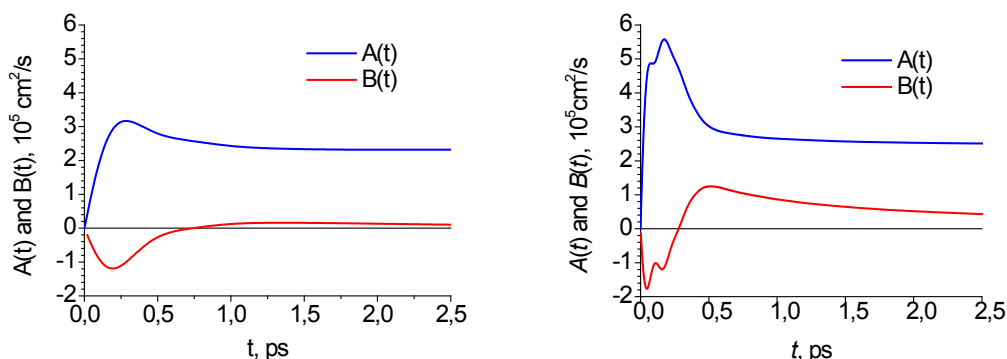


Рис. 2. Функции $A(t) = \int_0^t Z(s)ds$ и $B(t) = -\frac{1}{t} \int_0^t sZ(s)ds$ из уравнения (3) для моделей Argon500-II (слева) и Water8 (справа).

функции АКФС усреднялись между собой. Длины траекторий, количество участков усреднения АКФС и параметры сохранения конфигураций перечислены в **Таблице 1**.

3. РАСЧЁТ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ ПО АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СКОРОСТИ

На **рис. 2** показано поведение функций $A(t)$ и $B(t)$ для аргона и воды. Мы видим, что если ограничиться при интегрировании в формулах (3) пределом $t = 2.5$ пс (что зачастую делается при оценках коэффициента самодиффузии в МД), то интегралом $B(t)$ вряд ли можно пренебречь по сравнению с интегралом $A(t)$. Для аргона отношение $B(2.5 \text{ пс})/A(2.5 \text{ пс})$ составляет 4.5%, а для воды даже 17.2%. Более того, отношение $B(t)/A(t)$ убывает со временем столь медленно, что для аргона оно при $t = 20$ пс составляет всё ещё 3.0%. Для воды функция $Z(t)$ спадает значительно быстрее, чем у аргона (см. раздел 4), но и здесь отношение $B(20 \text{ пс})/A(20 \text{ пс})$ составляет заметную величину 2.6%.

Итак, можно утверждать, что два рецепта расчёта коэффициента самодиффузии согласуются между собой с точностью не более чем несколько процентов, если ограничить верхний предел интегрирования в (3) двумя-тремя пикосекундами.

4. АСИМПТОТА АВТОКОРРЕЛЯЦИОННОЙ ФУНКЦИИ СКОРОСТИ

Отмеченное выше медленное убывание автокорреляционной функции скорости обусловлено долговременным «хвостом» в её асимптоте. Особый интерес к поведению асимптоты АКФС возник после важной работы Олдера и Вэйрайта [7]. Они обнаружили, что асимптота функции $Z(t)$ убывает в плотных жидкостях не экспоненциально (как в разреженных газах), а по степенному закону $\alpha t^{-3/2}$. Это приводит к тому, что в АКФС появляется длинный хвост, который хотя и имеет очень малую интенсивность, но зато длится очень долго. Именно этот долговременный хвост и приводит к результатам, изложенным в предыдущем разделе. Выявлению закона $t^{-3/2}$ в МД моделях разных жидкостей посвящено много работ (упомянем для примера только [8, 9]), и во многих случаях такой закон как будто обнаруживается. Однако для такого рода исследований нужен расчёт очень длинных траекторий частиц и тщательное усреднение шумов, что связано с большими трудностями в МД моделировании. Кроме того теоретики выяснили, что закон $t^{-3/2}$ является лишь приближением, и асимптота должна описываться бесконечным рядом степенных членов [10]. Истинное поведение асимптоты АКФС в жидкостях

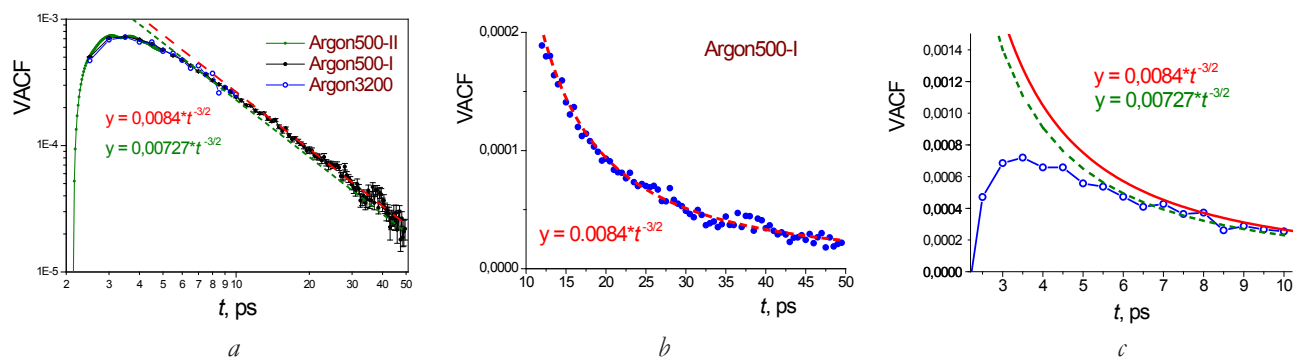


Рис. 3. Автокорреляционная функция скорости в моделях аргона. а) Три модели с двумя вариантами степенной асимптоты. б) Асимптота модели Argon500-I. в) Модель Argon3200 с двумя вариантами степенной асимптоты.

нельзя сейчас считать выясненным. Поэтому исследование асимптоты АКФС в наших больших моделях представляется полезным.

На **рис. 3** показаны разные фрагменты АКФС в исследованных нами моделях аргона. **Рис. 3а** демонстрирует, что параметры расчёта траекторий в трёх моделях удаётся подобрать так, чтобы АКФС в них были вполне совместимы друг с другом. Рисунки **3а** и **3б** показывают, что асимптоту в модели Argon500-I можно удовлетворительно натянуть на функцию $y_{\text{fit}}(t) = 0.0084 \cdot t^{-3/2}$ в интервале времени 13-50 пс. Хотя при $t > 35$ пс заметно возрастает нерегулярность рассчитанных данных, эта функция как будто работает и здесь. Однако успех этого фитинга не означает, что определён вид асимптоты. **Рис. 3в** показывает, что в очень большой модели Argon3200 асимптота на интервале 5.5-10 пс неплохо натягивается на функцию с другой амплитудой $y_{\text{fit}}(t) = 0.00727 \cdot t^{-3/2}$; но она плохо работает при $t > 10$ пс (см. **рис. 2а**). Всё это означает, что асимптота вряд ли описывается простой степенной функцией типа αt^β .

Заметим, что момент времени ~ 35 пс, при котором шумы в МД расчётах автокоррелятора скорости резко возрастают (см. рисунки **2а** и **2б**), совпадает с так называемым «временем возвращения» (recurrence time) t_R . Аналогичное

наблюдение уже было сделано в работе [8]. Время возвращения – это время, за которое флуктуация плотности проходит длину бокса и может исказить МД расчёт. Время t_R пропорционально кубическому корню от числа частиц в боксе. В работе [8] было 11 000 атомов и $t_R \approx 10$ пс, у нас 500 000 частиц и, значит, должно быть $t_R \approx 35$ пс. (При этой оценке мы использовали значение скорости звука из [8] с параметрами состояния системы, близкими к нашим).

Автокорреляционная функция скорости в моделях воды представлена на **рис. 4**. **Рис. 4а** показывает, что модель Water8 не даёт достоверных данных уже начиная с 2 пс, когда появляется нерегулярное поведение коррелятора с примерно одинаковой амплитудой хаотических колебаний вокруг оси абсцисс, которое длится до 20 пс. Модель Water157-II специально сконструирована так, чтобы обеспечить достоверный расчёт асимптоты АКФС вплоть до 5 пс. Модель Water157-I позволяет ещё лучше усреднить шумы, так что удаётся проследить асимптоту до ~ 10 пс (**рис. 4б**). Мы видим, что асимптота АКФС воды ведёт себя совершенно иначе, чем в аргоне. Во-первых, автокоррелятор во всей исследованной области оказывается отрицательным. Только при $t \geq 10$ пс он, возможно, становится положительным

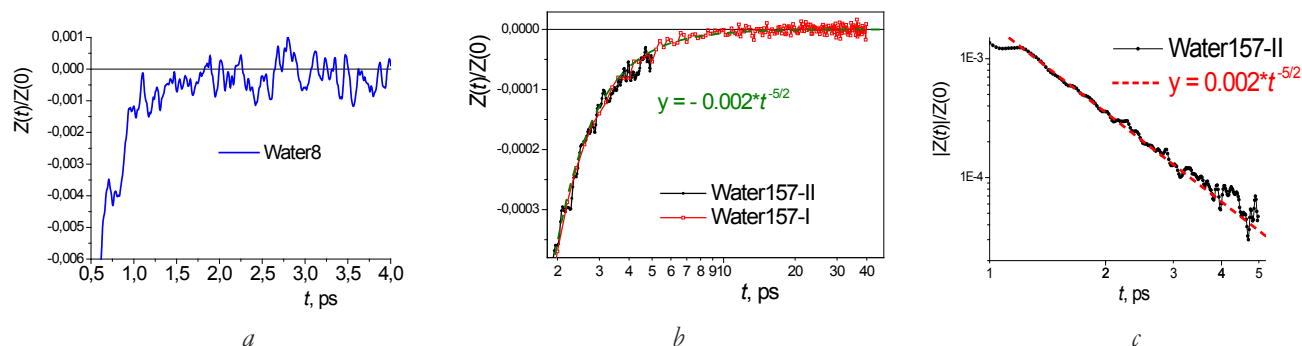


Рис. 4. Нормированная автокорреляционная функция скорости в моделях воды. а) Модель Water8, б) Модели Water157-I и Water157-II, в) Модель Water157-II.

(рис. 4б), но из-за шумов в этой области достоверных выводов сделать нельзя. Во-вторых, аналитический вид асимптоты отнюдь не описывается функцией $\alpha t^{-3/2}$, а скорее соответствует функции $\alpha t^{-5/2}$ (рисунки 4б и 4с). Известно, что хвост асимптоты вида $\alpha t^{-5/2}$ встречается в автокорреляторах вращательной скорости в суспензиях Броуновских частиц [11,12]; но какое это имеет отношение к воде? Эти удивительные результаты были совершенно неожиданными для нас, и пока мы можем только констатировать их как факт.

5. МОМЕНТ ПЕРЕСЕЧЕНИЯ АКФС ОСИ АБСЦИСС

Прделанные расчёты позволяют вычислить значения $Z(t)$ при $t \leq 3$ пс с большой точностью. Это даёт возможность

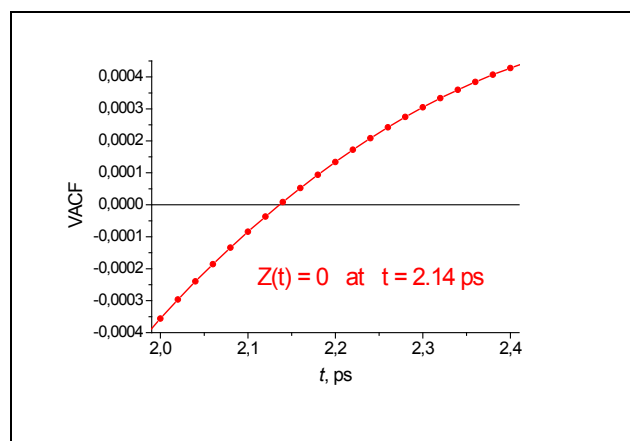


Рис. 5. Автокорреляционная функция скорости в модели аргона Argon500-II вблизи пересечения оси абсцисс.

выяснить некоторые отдельные моменты поведения автокоррелятора, на которые обычно не обращают внимания. Примечательной его характеристикой является, например, момент пересечения оси абсцисс, т.е. момент перехода из области отрицательных значений в положительную область, где коррелятор и приобретает асимптоту вида $\alpha t^{-3/2}$. В моделях аргона это пересечение происходит при $t = 2.14$ пс (рис. 5).

В автокорреляторе скорости для воды такое пересечение нам установить не удалось. Возможно, что и в воде коррелятор в конце концов выйдет в положительную область. Но это может произойти только при $t > 10$ пс (см. рис. 4с), значительно позже, чем у аргона. Будет ли асимптота тогда подчиняться закону $\alpha t^{-3/2}$ – это очередная загадка в списке аномальных свойств воды.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Если под коэффициентом самодиффузии понимать величину D , входящую в закон диффузии Эйнштейна $\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6Dt$, то он имеет точный смысл только в макроскопическом масштабе времени. На небольших временах t это соотношение определяет коэффициент диффузии лишь приближённо. На микроскопическом, молекулярном уровне закономерности теплового перемещения частиц и, в частности, среднее квадратичное смещение $\langle \Delta R^2(t) \rangle$, строго описываются на языке

автокорреляционной функции скорости $Z(t)$ уравнениями (2) и (3), и в эти законы величина D не входит. Однако сейчас стало часто применяться так называемое уравнение Грина-Кубо (5), которое определяет D как интеграл от $Z(t)$ в бесконечных пределах. На практике зачастую этот интеграл вычисляют до некоторого конечного времени. Ясно, что это также даёт приближённое значение D . Возникает вопрос о соотношении двух способов определения D . При больших t оба метода должны давать макроскопический коэффициент диффузии, и можно было бы ожидать, что разница между ними быстро стремится к нулю. Мы показали, что эта разница есть медленно спадающая функция, и различие составляет $\sim 4\%$ в аргоне и $\sim 17\%$ в воде от полной величины D , если интегрирование $Z(t)$ обрывать при 2.5 пикосекунд.

Убывание коррелятора $Z(t)$ при больших t имеет неэкспоненциальный вид. Предсказываемая гидродинамикой асимптота вида $\alpha t^{-3/2}$, действительно, может с какой-то точностью описать далёкий хвост. Однако значение амплитуды α при фитинге разных участков асимптоты получается разным. Поэтому нельзя сказать, что мы имеем ясное представление о форме асимптоты автокорреляционной функции скорости. Единственное, что можно надёжно утверждать, это что асимптота похожа на гиперболу αt^β с положительной амплитудой ($\alpha > 0$). Это так в аргоне. А вода принципиально отличается от аргона: асимптота $Z(t)$ в ней не выходит в положительную область даже при $t \approx 10$ пс, а в отрицательной области коррелятор, хотя и похож на гиперболу αt^β ($\alpha < 0$), но с показателем $\beta = 5/2$, а не $3/2$. Итак, можно утверждать, что мы обнаружили ещё одно аномальное свойство воды, отличающее её от «обычных» простых жидкостей: асимптота автокорреляционной функции скорости в ней принципиально отличается

от асимптоты в аргоне.

Мы полагаем, что аномальные свойства воды обусловлены существованием в ней пространственной квази-тетраэдрической сетки водородных связей. Эта сетка ярко проявляется и в автокорреляторе скорости. В нем наличествуют модуляционные явления в области $t < 0.5$ пс (см. рис. 1), которые отражают заторможенные либрации и трансляции молекул в сетке водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Egelstaff PA. *An Introduction to the Liquid State*. London, Academic Press, 1967.
2. Boon JP, Yip S. *Molecular Hydrodynamics*. Dover Publ. New York, 1991.
3. Hansen JP, McDonald IR. *Theory of Simple Liquids*. London, Academic Press, 2008.
4. Волошин ВП, Маленков ГГ, Наберухин ЮИ. Исследование коллективных движений в компьютерных моделях воды. Крупномасштабные и долговременные корреляции. *Журн. структ. химии*, 2013, 54, Приложение №2: S239-S257. [Voloshin VP, Malenkov GG, Naberukhin YuI. Collective motions in computer models of water. Large-scale and long-time correlations. *J. Structur. Chem.*, 2013, 54, Supplement 2: S233-S251.]
5. Anikeenko AV, Malenkov GG, Naberukhin YuI. Visualization of the collective vortex-like motions in liquid argon and water: Molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 2018, 148:094508. DOI: 10.1063/1.5018140.
6. Abascal JLF, Vega C. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 2005, 123:234505.
7. Alder BJ, Wainwright TE. Decay of the velocity autocorrelation function. *Phys. Rev. A*, 1970, 1:18-21.
8. Bellissima S, Neumann M, Guarini E, Bafle U, Barocchi F. Density of states and dynamical crossover in a dense fluid revealed by exponential mode analysis of the velocity autocorrelation function. *Phys. Rev. E*, 2017,

- 95:012108.
9. Kondratyuk ND, Norman GE, Stegailov VV. Self-consistent molecular dynamics calculation of diffusion in higher n-alkanes. *J. Chem. Phys.*, 2016, 145:204504.
 10. Pomeau Y. Asymptotic properties of autocorrelation functions and the Enskog expansion in three-dimensional simple classical fluids. *Phys. Rev. A*, 1973, 7:1134-1147.
 11. Hauge EH, Martin-Löf A. Fluctuating hydrodynamics and Brownian motion. *J. Statist. Phys.*, 1973, 7:259-281.
 12. Hermanns H-G, Felderhof BU. Long-time tails of translational and rotational Brownian motion in a suspension of hard spheres. *J. Chem. Phys.*, 2007, 126:044902.

Наберухин Юрий Исаевич*д.х.н., проф.*

Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН
Новосибирск 630090, Россия
naber@ngs.ru

Аникеенко Алексей Владимирович*к.ф.м.н.*

Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН
Новосибирск 630090, Россия
anik@kinetics.nsc.ru

Волошин Владимир Павлович*к.ф.-м.н., с.н.с.*

Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского СО РАН
Новосибирск 630090, Россия
voloshin@kinetics.nsc.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.157

Смешанная сетка водородных связей в жидкой системе ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ – МОНОЭТАНОЛАМИН

¹Балабаев Н.К., ²Агаян Г.М., ³Родникова М.Н., ³Солонина И.А.

¹Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, <https://keldysh.ru/>

Москва 125047, Российская Федерация

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, <http://www.chem.msu.ru/>

Москва 119991, Российская Федерация

³Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://www.igic.ras.ru/>

Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: balabaevnk@gmail.com, agagal@rambler.ru, rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru

Поступила 23.04.2021, рецензирована 30.04.2021, принята 10.05.2021

Аннотация: Смешанная сетка водородных связей в системе этиленгликоль (ЭГ) – моноэтанолламин (МЭА) описана методами молекулярной динамики (МД), теорией графов и симплексами Делоне при 300К во всем концентрационном интервале. Показано, что при малых концентрациях МЭА все молекулы в системе связаны в пространственную сетку Н-связей; при больших концентрациях МЭА это число составляет 96%. Даны подробные характеристики сеток. Полученная картина расширена исследованием системы методом симплексов Делоне. Проведено сравнение расчетов при разных зарядах на атомах молекулы МЭА.

Ключевые слова: водородные связи, пространственные сетки, этиленгликоль, моноэтанолламин, метод молекулярной динамики, симплексы Делоне

УДК 541.65:541.571

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

Для цитирования: Балабаев Н.К., Агаян Г.М., Родникова М.Н., Солонина И.А. Смешанная сетка водородных связей в жидкой системе этиленгликоль-моноэтанолламин. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):157-168. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.157.

The Mixed Hydrogen Bonds Network in a Liquid System Ethylene Glycol-Monoethanolamine

Nikolay K. Balabaev

Keldysh Institute of Applied Mathematics of RAS, <https://keldysh.ru/>

Moscow 125047, Russian Federation

E-mail: balabaevnk@gmail.com

Galina M. Agayan

Lomonosov Moscow State University, <http://www.chem.msu.ru/>

Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: agagal@rambler.ru

Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://www.igic.ras.ru/>

Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru

Received 23 April, 2021, peer-reviewed 30 April, 2021, accepted 10 May, 2021

Abstract: The mixed network of hydrogen bonds in the ethylene glycol (EG) - monoethanolamine (MEA) system is described by molecular dynamics (MD) methods, graph theory, and Delaunay simplexes at 300 K in the entire concentration range. It is shown that at low MEA concentrations, all molecules in the system are linked into a spatial network of H-bonds; at high MEA concentrations,

this number is 96%. Detailed characteristics of the networks are given. The resulting picture is expanded by studying the system using the Delaunay simplex method. The calculations are compared for different charges on the atoms of the MEA molecule.

Keywords: hydrogen bonds, spatial networks, ethylene glycol, monoethanolamine, molecular dynamics, Delaunay simplexes

UDC 541.65:541.571

Acknowledgements: This work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation as part of the State Assignment of the Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences and with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-03-00215.

For citation: Nikolay K. Balabaev, Galina M. Agayan, Margarita N Rodnikova, Irina A. Solonina. The Mixed Hydrogen Bonds Network in a Liquid System Ethylene Glycol-Monoethanolamine. *RENSIT*, 2021, 13(2):157-168. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.157.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (158)
 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ (160)
 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ (161)
 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (168)
- ЛИТЕРАТУРА (168)

1. ВВЕДЕНИЕ

Этиленгликоль (ЭГ) и моноэтаноламин (МЭА) – растворители, обладающие широким переохлаждением жидкой фазы, широко применяются как криопротекторы в криобиологии. Их водные системы используются для длительной консервации живых органов и клеток [1, 2]. Поэтому исследование смесей этих растворителей является актуальной проблемой. Большое переохлаждение жидких ЭГ и МЭА связано с устойчивостью пространственной сетки водородных связей в этих растворителях [3-5]. Представляет интерес исследовать смешанную сетку Н-связей в жидкой системе ЭГ-МЭА во всей области концентраций.

В **Таблице 1** мы приводим физико-химические свойства этих растворителей. В правой колонке для сравнения приведены данные для воды.

Обращает на себя внимание большая плотность ЭГ и большая вязкость МЭА, почти одинаковая сжимаемость жидких ЭГ и МЭА; несколько больший дипольный момент у молекулы ЭГ и значительно большая электронодонорная способность молекулы МЭА. Отметим, что ЭГ смешивается с МЭА во всех соотношениях. В работе [8] были измерены плотности и вязкости системы ЭГ-МЭА для всех

Таблица 1.

Физико-химические свойства ЭГ, МЭА и Н₂О [6,7].

	ЭГ	МЭА	Н ₂ О
М	62	61	18
μ, D	2.88	2.27	1.83
DN _{SbCl5}	18.5	41	18
T _{пл.} , °C	-12.9	10.3	0
T _{кип.} , °C	197	170	100
ΔT _{перех.}	21	38	40
ρ (25°C), кг/м ³ ·10 ⁻³	1.113	1.012	0.99707
η (25°C), Па·с·10 ⁻³	16.16	18.95	0.8903
D·10 ⁵ , см ² /с	0.083	0.055	2.25
β _r , Па ⁻¹ ·10 ⁻¹¹	37.4	39.6	45.28
Δ _{вар} Н, кДж/моль	50	49.83	40.66
Постоянная Трутона ΔH _{исп} /T _{кип} , кал/моль·К	25.5	26.9	28.2

концентраций при 293К и сравнены с другими этиленгликолевыми системами, в которых второй компонент не обладал пространственной сеткой Н-связей и сильно отличался по химическим свойствам от ЭГ. Из экспериментальных данных были рассчитаны избыточные объемы смеси и отклонения вязкостей, которые были соотнесены с соотношением Редлиха-Кистера [9], и получены отрицательные концентрационные зависимости избыточного объема с минимальным значением при 40 мол% ЭГ и максимальное положительное отклонение вязкости тоже при 40 мол% ЭГ. Результаты представлены на **Рис. 1 и 2**.

К сожалению, это единственные сведения, которые мы нашли по физико-химическим свойствам системы ЭГ-МЭА. Данная работа посвящена описанию смешанных сеток водородных связей в системе ЭГ-МЭА.

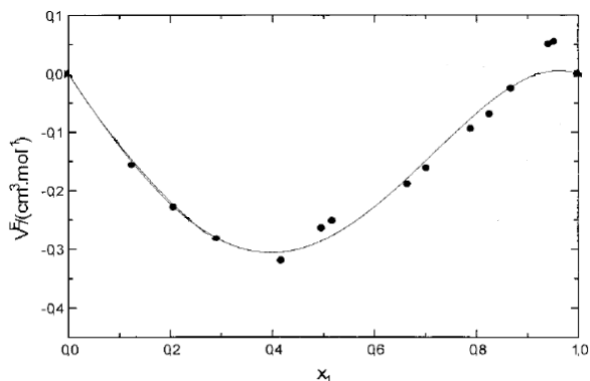


Рис. 1. Избыточные молярные объемы системы ЭГ-МЭА в зависимости от мольной доли x_1 ЭГ [8]

Напомним, что мы имеем дело с жидкой системой – конденсированной, но подвижной фазой. При описании структуры необходима координата времени. Для описания пространственной сетки Н-связей мы выбрали метод молекулярной динамики, топологические методы и симплексы Делоне. Прежде всего, необходимы были модели молекул МЭА и ЭГ. Рассматривались две модели МЭА, различающиеся парциальными зарядами на атомах, и одна модель ЭГ. В Таблице 2 приведены парциальные заряды на атомах МЭА и ЭГ для этих моделей.

Для модели М1 парциальные заряды на атомах брались из [10]. Для модели М2 парциальные заряды на атомах для группы OH-CH_2 брались такими же, как у ЭГ, и были получены из таблицы “#bond_increments” силового поля PCFF [11]. Парциальные заряды на атомах для группы $-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ были взяты из квантовохимических расчетов для этилендиамина (данные предоставлены Ю.В. Новаковской).

Были рассчитаны релаксации плотностей

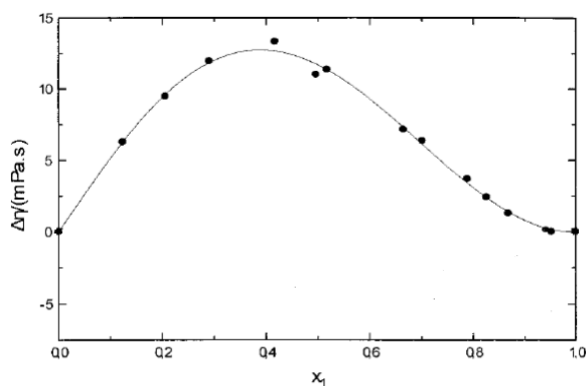


Рис. 2. Отклонения вязкости системы ЭГ-МЭА в зависимости от мольной доли x_1 ЭГ [8].

Таблица 2. Парциальные заряды на атомах МЭА (модели М1 и М2) и ЭГ.

Модель	O	H(O)	C	H(C)	C	H(C)	N	H(N)
Модель М1	-0.683	0.418	0.145	0.060	-0.060	0.060	-0.900	0.360
Модель М2	-0.557	0.424	0.027	0.053	-0.175	0.135	-0.528	0.216
Модель ЭГ	-0.557	0.424	0.027	0.053				

смесей МЭА и ЭГ для двух моделей МЭА. Брались средние значения, которые определялись на участках от 3 до 5 нс в первой модели М1 и на участках от 1 до 3 нс во второй модели М2. Зависимости полученных плотностей от мольной концентрации МЭА для двух моделей МЭА при температуре 300К представлены на Рис.3 вместе с экспериментальными данными работы [12] для температуры 303К – треугольники, и из работы [8] для 293К – перевернутые треугольники. Данные М1 – ромбики, М2 – кружочки.

Из рисунка видно, что результаты расчетов плотностей смесей МЭА и ЭГ сильно отличаются от экспериментальных для модели М1 и близки к экспериментальным кривым для модели М2. Поэтому мы приводим наши данные исследования смешанной сетки Н-связей в системе ЭГ-МЭА, основанные на модели М2. При обсуждении результатов будем обращаться к результатам расчетов по модели

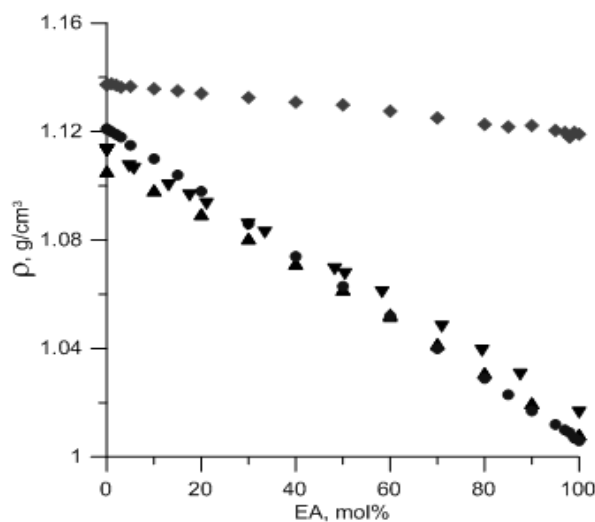


Рис. 3. Зависимость плотности смеси МЭА и ЭГ от мольной концентрации МЭА для двух моделей МЭА и их сравнение с экспериментом. ▲ - экспериментальные данные при температуре 303К [12], ▼ - экспериментальные данные при температуре 293К [8], ◆ - модель МЭА М1, ● - модель МЭА М2

М1 (для сравнения), чтобы показать зависимость результатов расчетов от зарядов на атомах.

Заряды на атомах ЭГ приведены в Таблице 1. Они взяты такими же, как и в работе [6].

Следует отметить, что для молекулы ЭГ в жидкости наиболее распространенным конформером является гош-конформер tGg' , для которого характерна слабая водородная связь С-Н...О и отсутствие внутримолекулярной Н-связи О-Н...О [13]. Наиболее распространенный в жидком МЭА гош-конформер $g'Gg$, с внутримолекулярной связью О-Н...N [14]. Это многое объяснит в наших результатах исследования системы ЭГ-МЭА.

Заметим, что выбор зарядов довольно трудная задача. Заряды зависят от конформации молекулы, от того в какой роли – донора или акцептора – выступает функциональная группа и с какой группой она образует водородную связь, т.е. от партнера по Н-связи. Поэтому критерием выбора было совпадение расчета с экспериментальными данными какого-либо свойства. Мы выбрали плотности. С экспериментом совпал расчет по модели М2. Поэтому мы будем работать с моделью М2, иногда проводя сравнение с результатами модели М1.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования смешанных сеток водородных связей жидкой системы ЭГ - МЭА использовались рассчитанные методом молекулярной динамики траектории колебательно-усредненных (V) структур при температуре 300К. При всех концентрациях система суммарно содержала 1000 молекул ЭГ и МЭА в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями. Расчетным траекториям предшествовала релаксация систем к равновесным состояниям. Время релаксации составляло не менее 200 пс. За это время плотности и различные энергетические вклады в полные энергии систем достигали своих стационарных значений. Затем следовали расчетные участки траекторий длительностью не менее 3нс. Расчеты проводились с шагом 1фс в условиях NPT ансамбля при температуре 300К и давлении 1 атм. Усреднение координат атомов для получения V -структур проводилось за 0,1пс. Траектории содержали V -структуры, записанные с шагом 10пс.

Анализировались смеси ЭГ и МЭА, содержащие от 0 до 100 mol% МЭА. Конкретно: 0, 1, 2, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 85, 90, 95, 97, 98, 99, 100 mol% МЭА.

Все расчеты, приведенные в работе, проводились с V -структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Всего для каждой концентрации рассматривалось 50 структур.

В основе исследования сеток водородных связей в растворах лежит критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной). Он был определен из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и кислородом или азотом другой не превышало 3.5 Å, а расстояние между кислородом или азотом одной молекулы и водородом другой не превышало 2.5 Å.

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, в работе исследовались методами теории графов. Напомним некоторые понятия теории графов, необходимые в дальнейшем [15]. Будем считать молекулы веществ вершинами графов, а водородные связи между молекулами – неориентированными ребрами графа. Последовательность ребер, при которой конец одного ребра является началом другого, называется цепью. Граф называется связанным, если для каждой пары вершин существует цепь, которая их соединяет. Компонент связности графа – подграф, в котором для любой пары вершин, существует связывающая их цепь. Основным параметром, оценивающим сетку водородных связей внутри структуры, является размер максимального компонента связности графа, содержащий наибольшее число его вершин. Он описывается матрицей смежности. Наиболее полную информацию о сетке водородных связей содержит матрица смежности для V -структур, построенная с использованием критерия водородной связи. Это квадратная матрица, у которой число строк и столбцов равно числу вершин графа (числу молекул в системе). Элемент матрицы смежности с индексом (i,j) содержит 1, если i молекула связана

с j молекулой водородной связью, и 0, если молекулы не связаны. Единицы в матрице могут быть заменены на некоторый положительный коэффициент, который выражает то или иное свойство этого ребра в графе.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первой задачей, которая стояла перед нами в этом исследовании, являлась проверка гипотезы о том, что все молекулы исследованных веществ для всех концентраций образуют единую сетку водородных связей. Для нахождения компонентов связности графа рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [16]. Результатом его работы является количество компонентов связности в графе, их размер, а также список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

На **рис. 4** изображен график среднего (а также максимального и минимального) количества связных компонентов в одной структуре в зависимости от количества молекул моноэтаноламина в растворе. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены максимальное и минимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения. На **рис. 5** изображено среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте.

Анализ этих рисунков показывает, что в чистом ЭГ и в случае небольшого количества молекул МЭА практически все молекулы связаны в трехмерную сетку водородных связей.

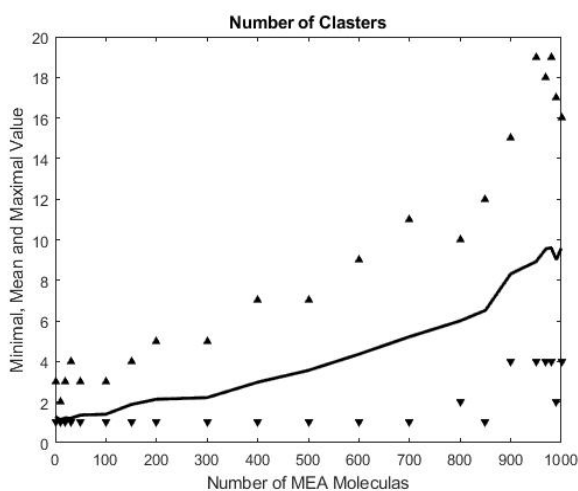


Рис. 4. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество связных компонентов в одной структуре в зависимости от количества молекул МЭА в растворе.

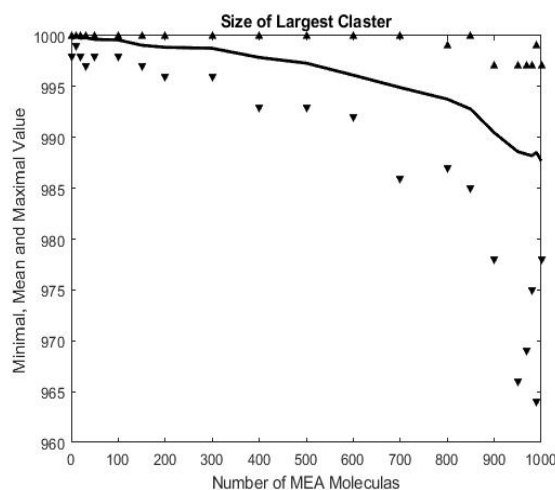


Рис. 5. Среднее (а также максимальное и минимальное) количество молекул в максимальном связанном компоненте.

При увеличении концентрации молекул МЭА происходит увеличение количества связных компонентов и, соответственно, уменьшение размера максимального связанного компонента. Особенно эта тенденция усиливается, когда количество молекул МЭА в растворе становится больше 900. Однако, необходимо отметить, что даже минимальный размер максимального связанного компонента в растворе содержит 964 молекулы. Таким образом, больше 96% молекул во всех рассмотренных структурах для всех концентраций оказываются связанными сеткой водородных связей. Остальные связные компоненты в своей массе содержат только по одной-две молекулы.

На **рис. 6** показано среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну водородную

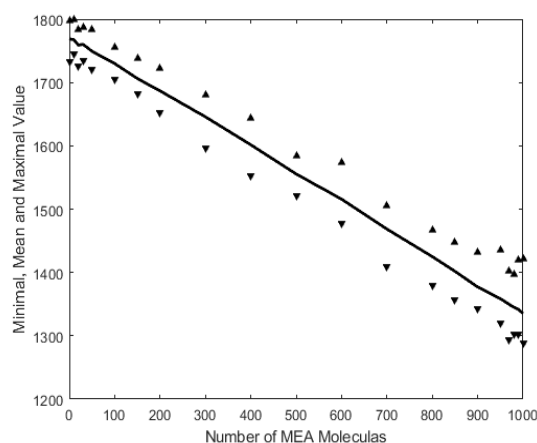


Рис. 6. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в 1 структуре, имеющих хотя бы одну Н-связь в зависимости от концентрации МЭА в растворе.

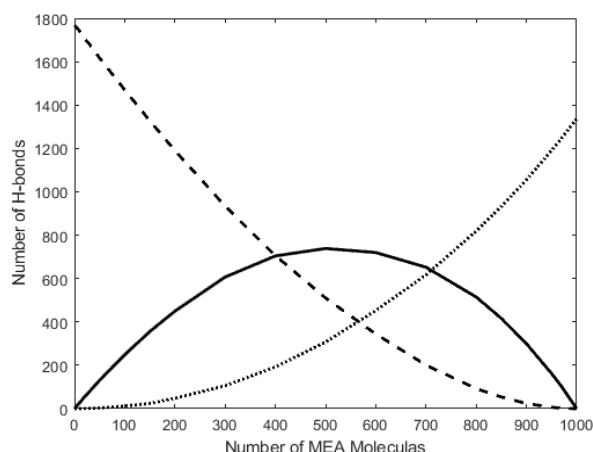


Рис. 7. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул ЭГ изображено пунктирной линией, количество пар молекул МЭА – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой ЭГ и МЭА.

связь в зависимости от концентрации МЭА в растворе.

На рис. 7 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул ЭГ изображено пунктирной линией, количество пар молекул МЭА – линией, состоящей из точек, сплошная линия – это количество водородных связей между молекулой ЭГ и молекулой МЭА.

Из графика видно, что максимум водородных связей между разными молекулами приходится примерно на 50% концентрации МЭА. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что

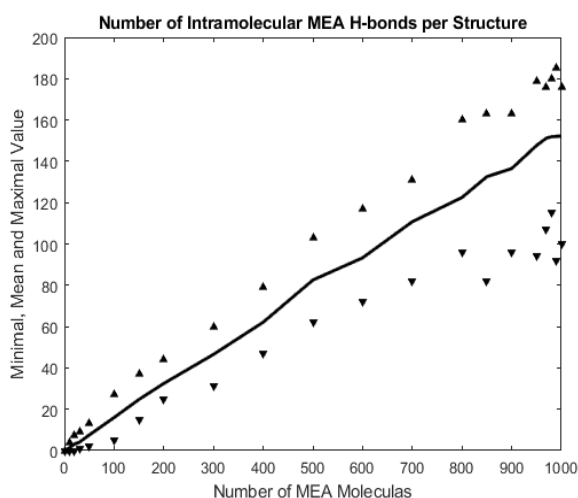


Рис. 8. Среднее значение и диапазон изменения количества молекул МЭА, имеющих внутримолекулярную Н-связь, при увеличении концентрации МЭА.

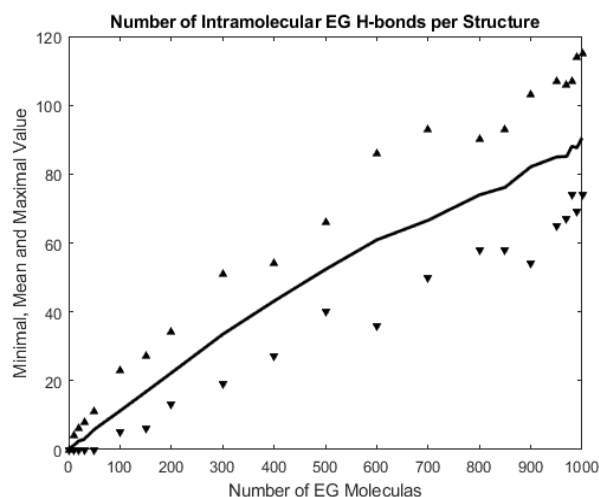


Рис. 9. Среднее значение и диапазон изменения количества молекул ЭГ, имеющих внутримолекулярную Н-связь, при увеличении концентрации ЭГ.

примерно в диапазоне 40%-70% концентрации МЭА преобладают смешанные водородные связи между молекулой МЭА и ЭГ.

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Суммарное количество таких молекул при увеличении концентрации МЭА в растворе в среднем приведено на рис. 8. Так же, как на рис. 4 треугольниками изображены максимальное и минимальное количество молекул, имеющих внутримолекулярную водородную связь для каждой концентрации.

На рис. 9 представлен график количества молекул ЭГ, имеющих внутримолекулярную Н-связь при увеличении концентрации ЭГ в

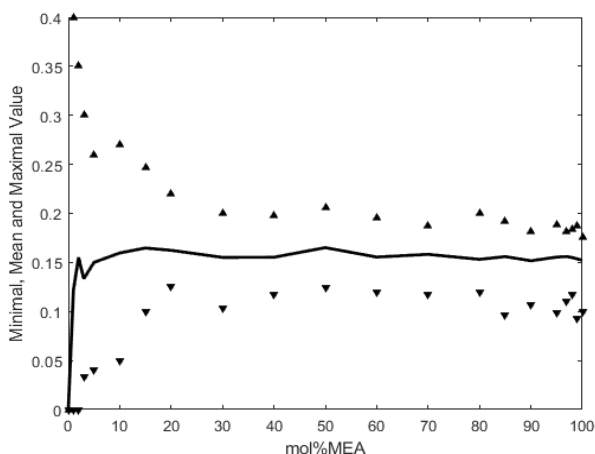


Рис. 10. Среднее значение и диапазон изменения относительной частоты появления молекул МЭА с внутримолекулярной Н-связью.

растворе.

На **рис. 10** приведен график относительной частоты появления молекул МЭА с внутримолекулярной водородной связью. Она с ростом количества молекул МЭА практически не меняется. Это следовало ожидать, поскольку зависимость среднего числа внутримолекулярных связей от концентрации, изображенная на рис.8, возрастает практически линейно.

На **рис. 11** приведен график для относительной частоты появления молекул ЭГ с внутримолекулярной Н-связью. С ростом количества молекул ЭГ частота незначительно уменьшается.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости с выбранной молекулой, является построение сетки Делоне в узлах которой находятся молекулы рассматриваемых жидкостей.

В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центра масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий, заданных при расчетах методом молекулярной динамики.

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых

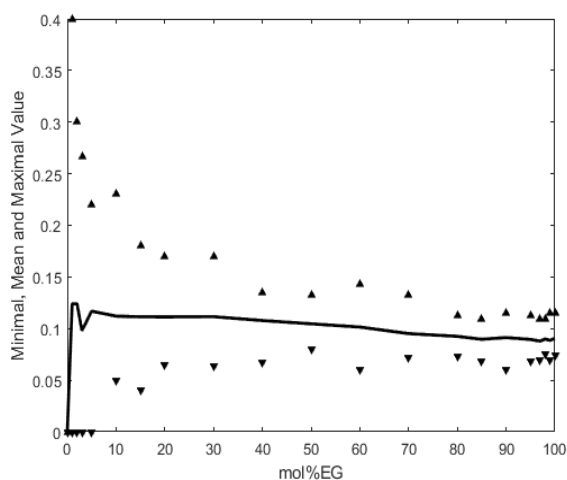


Рис. 11. Среднее значение и диапазон изменения относительной частоты появления молекул этиленгликоля с внутримолекулярной водородной связью.

расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [17], причем эти сферы могут пересекаться.

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне является предметом исследования.

На **рис. 12** представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседом на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время, как атом водорода одной из молекул и атом кислорода или азота другой расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

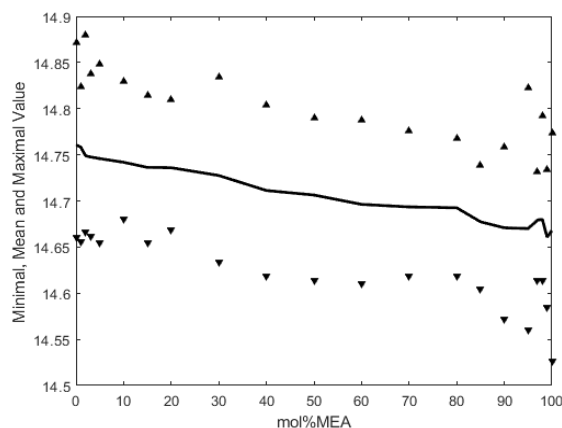


Рис. 12. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне.

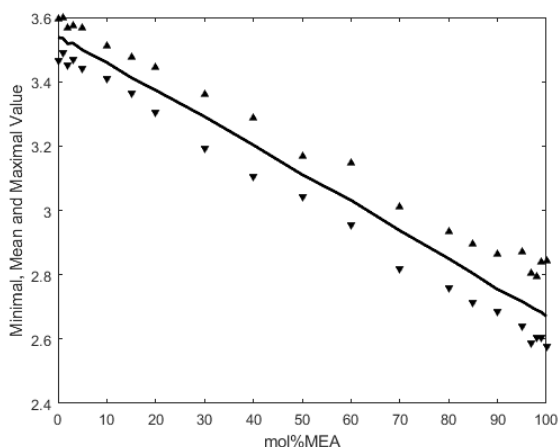


Рис. 13. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы.

Из рис. 12 видно, что количество соседей в чистом ЭГ примерно 14.75. При увеличении концентрации МЭА этот показатель немного уменьшается и становится равным примерно 14.66.

Если посмотреть на среднее значение количества Н-связей у одной молекулы (**Рис.13**), то этот показатель уменьшается с 3.54 в чистом ЭГ до 2.68 в чистом МЭА.

Приведем также график среднего значения и диапазона изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, которые не имеют с ней Н-связей (**Рис. 14**). Из этих рисунков видно, что при увеличении количества МЭА соседние молекулы оказываются реже связанными водородной связью. Это сказывается на количестве соседей, не связанных водородной связью.

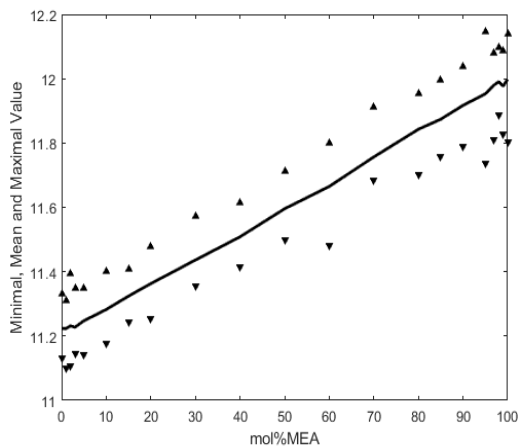


Рис. 14. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы, не связанных с ней водородной связью.

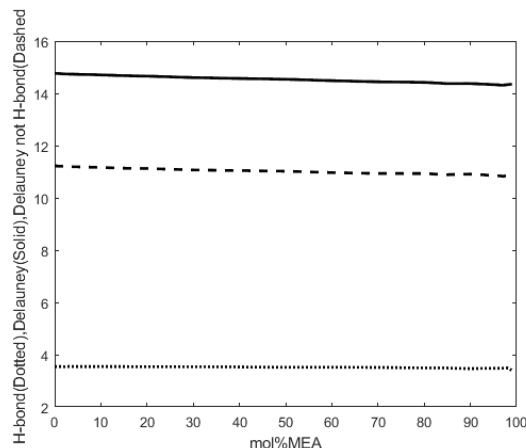


Рис. 15. Среднее количество соседей у молекулы ЭГ на сетке Делоне – сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь – линия, состоящая из точек; пунктирная линия – это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи.

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре, без уточнения, какая это молекула: ЭГ или МЭА, интересно посмотреть эти характеристики отдельно для каждого вида молекул. На **Рис. 15** приведены графики среднего количества соседей у молекулы ЭГ на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь – (линия из точек), пунктирная линия – это соседи на сетке Делоне, не имеющие с выделенной молекулой ЭГ водородной связи. На **рис. 16** приведены такие же графики для молекулы МЭА. Обращает на себя внимание тот факт, что для молекул и ЭГ и МЭА все эти характеристики практически не меняются.

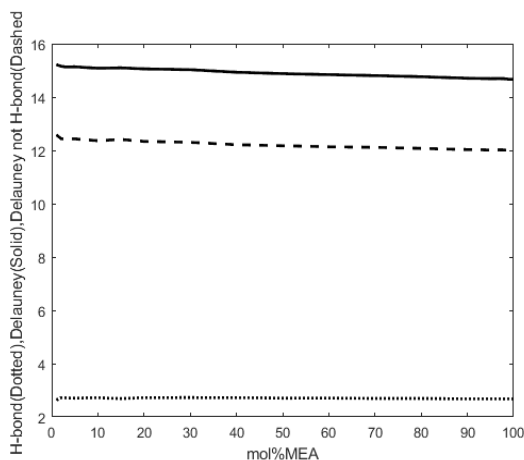


Рис. 16. Среднее количество соседей у молекулы МЭА на сетке Делоне – сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь – линия, состоящая из точек; пунктирная линия – это соседи, не имеющие с выделенной молекулой Н-связи.

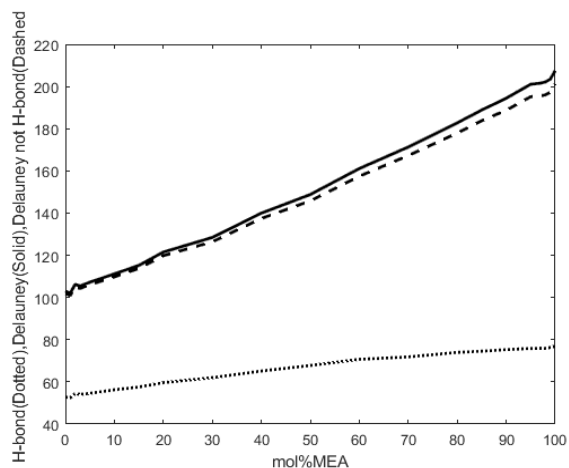


Рис. 17. Среднее количества различных молекул, которые хоть однажды являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь – (линия из точек); пунктирная линия – это соседи на сетке Делоне, ни разу не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

50 структур, по которым вычислялись все характеристики окружения молекул, выбирались из траектории с интервалом в 60пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые хоть однажды в указанном диапазоне времени являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. На **рис. 17** приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь – (линия из точек), пунктирная линия – это соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой водородной связи.

Из графиков можно сделать вывод о том, что количество соседей на сетке Делоне и количество соседей, не имевших водородной связи с выделенной молекулой растет практически линейно с увеличением концентрации МЭА в растворе. При этом в числовом выражении этот показатель увеличивается практически в два раза. Количество соседей, хоть однажды имевших с выделенной молекулой Н-связь также увеличивается, но примерно в 1.5 раза.

Рассмотрим аналогичные показатели для молекулы ЭГ, **рис. 18**.

Такое же поведение показателя, как на предыдущем рисунке, также наблюдается и на этом рисунке. Общее количество различных

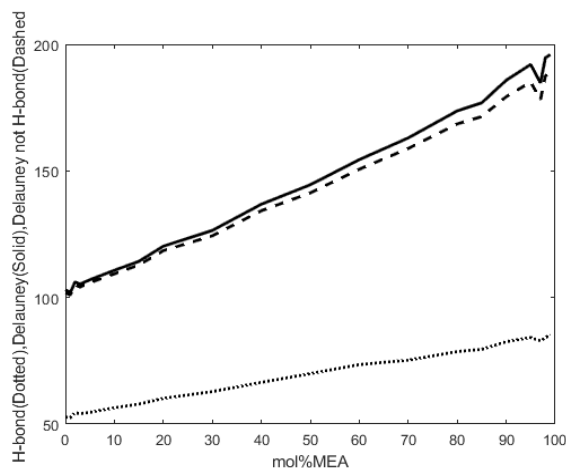


Рис. 18. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы ЭГ на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь – (линия из точек); пунктирная линия – это соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой этиленгликоля водородной связи.

молекул, которые были соседями молекулы ЭГ, увеличилось чуть меньше, чем в 2 раза.

Рассмотрим аналогичные показатели, рассчитанные для молекулы МЭА, **рис. 19**. Такое же поведение показателя, как на **рис.17**, также наблюдается и здесь. Общее количество различных молекул, которые были соседями молекулы МЭА, увеличилось также примерно в 2 раза.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой

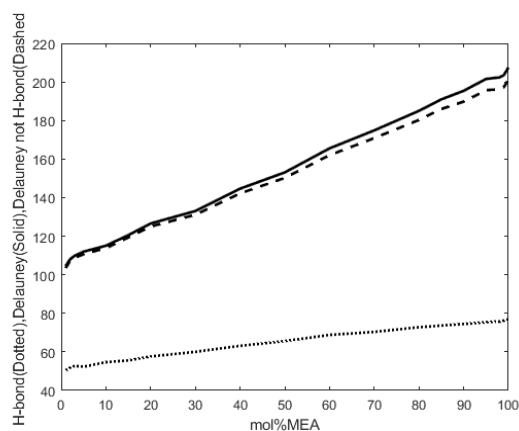


Рис. 19. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы МЭА на сетке Делоне (сплошная линия); имели с ней водородную связь – (линия из точек); пунктирная линия – это соседи на сетке Делоне, не имевшие с выделенной молекулой моноэтаноламина водородной связи.

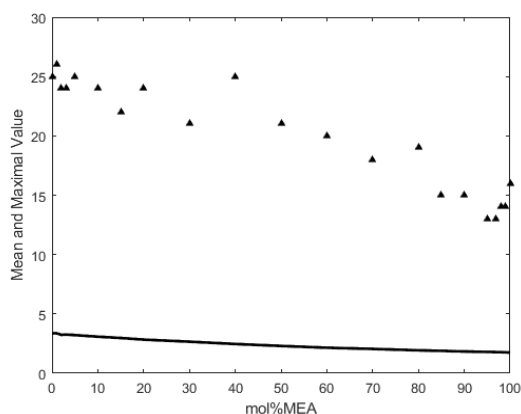


Рис. 20. Среднее значение частоты появления H-связи среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальные значения показателя.

показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На **рис. 20** изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, отображают максимальное значение частоты появления водородной связи.

Видно, что в чистом ЭГ выделенная водородная связь встречается максимум в половине рассмотренных структур. При этом такая ситуация встречается довольно редко, поскольку в среднем этот показатель составляет менее 5 структур. С увеличением концентрации МЭА максимальное число повторений выделенной водородной связи уменьшается до примерно 30%. Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних на сетке Делоне молекул (**рис. 21**).

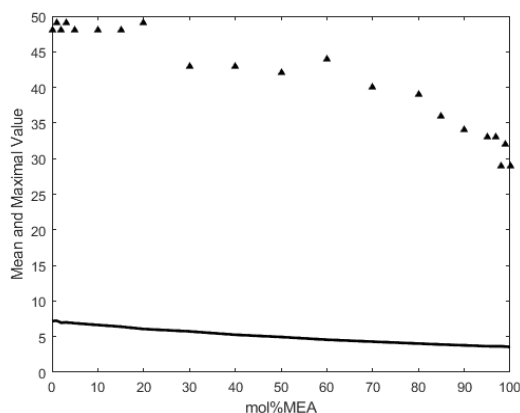


Рис. 21. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальные значения показателя.

Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что примерно до 20% концентрации МЭА имеются пары молекул, которые оказывались соседними практически во всех рассмотренных структурах. Однако, таких случаев совсем немного, так как среднее значение этого показателя меньше 10. При дальнейшем увеличении концентрации моноэтаноламина максимальное значение падает до примерно 30 структур.

В работе [18] мы уже оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ ЭГ и МЭА на примере V-структур, рассчитанных методом молекулярной динамики при близкой температуре 293К. Однако, эти траектории были гораздо менее продолжительными во времени, чем те, которые мы рассматриваем в настоящей статье. А именно, траектории для ЭГ были длительностью менее 1.2 нс, а для МЭА – менее 1 нс. Соответствующее максимальное время жизни для ЭГ составляло 1168пс, а для МЭА этот параметр установить не удалось, поскольку нашлись водородные связи, которые не разрывались вдоль всей траектории. Следует отметить, что опубликованные результаты по МЭА были получены на основе модели М1 для молекулы МЭА.

Проведем сравнение полученных результатов с результатами, полученными нами с моделью М1, рассмотрев подробно выводы данной работы (модель М2).

1. Для модели М2 в чистом ЭГ и в случае небольшого количества молекул МЭА практически все молекулы связаны с трехмерную сетку водородных связей. При увеличении концентрации молекул МЭА происходит увеличение количества связанных компонентов и, соответственно, уменьшение размера максимального связанного компонента. Особенно эта тенденция усиливается, когда количество молекул МЭА в растворе становится больше 900. Однако, необходимо отметить, что в худшем случае минимальный размер максимального связанного компонента в растворе оказывается равным 964, что говорит о том, что больше 96% молекул во всех рассмотренных структурах для всех концентраций оказываются связанными сеткой водородных связей. Для модели М1 во всем концентрационном диапазоне все молекулы оказываются связанными в трехмерную сетку водородных связей.

2. Для модели М1 во всем концентрационном диапазоне количество смешанных пар молекул и пар молекул МЭА, связанных водородной связью, существенно больше, чем для модели М2, в то время, как пар молекул ЭГ, связанных водородной связью, напротив, практически для всех концентраций меньше, чем для модели М2. Если же говорить о суммарном показателе, то для модели М2 с увеличением количества молекул МЭА в структуре, среднее количество водородных связей в системе уменьшается примерно на 30% в чистом моноэтаноламине. Смеси для модели М1 демонстрируют противоположную тенденцию изменения исследуемого показателя.

3. Рассмотрим теперь относительную частоту появления внутримолекулярной Н-связи в молекуле МЭА. Сравнение моделей по этому показателю говорит о том, что относительная частота появления молекул МЭА с внутримолекулярной водородной связью от концентрации моноэтанолamina практически не зависит, но для модели М2 она в 8 раз выше, чем в модели М1.

4. Сравнение относительной частоты появления внутримолекулярной водородной связи для молекул ЭГ с ростом концентрации ЭГ для модели М2 уменьшается, тогда как для модели М1 она растет более, чем в 3 раза. Таким образом, изменение модели молекулы МЭА оказывает воздействие на появление внутримолекулярной Н-связи в молекуле ЭГ в растворе.

5. Рассмотрим теперь такой важный показатель, как среднее значение количества Н-связей у одной молекулы. Изменение модели молекулы МЭА приводит к уменьшению этого важного параметра во всем концентрационном диапазоне и практически двукратному уменьшению его для модели М2 в сравнении с моделью М1 (в чистом МЭА).

6. Если же говорить о количестве соседей у одной молекулы на сетке Делоне, то изменение модели молекулы МЭА существенно не влияет на динамику этого показателя. Таким образом, при увеличении концентрации МЭА соседние молекулы оказываются реже связанными водородной связью.

7. Среднее количество соседей у молекулы ЭГ на сетке Делоне, соседей имеющих с ней водородную связь, и соседей на сетке Делоне,

не имеющих с выделенной молекулой ЭГ водородной связи, не зависят от выбора модели молекулы МЭА.

8. Что касается молекул МЭА, то среднее количество соседей на сетке Делоне также не зависит от выбора модели молекулы МЭА. В то время, как количество молекул, имеющих с ней водородную связь примерно на 2 молекулы больше при рассмотрении модели М1 во всем концентрационном диапазоне. Общее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы, говорит о подвижности молекул в растворе. 50 структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выбирались для модели М2 из траектории с интервалом в 60пс. Таким образом, общее время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Сравнение этого показателя с расчетами, проведенными ранее, затруднено тем, что траектории, полученные для модели М1 были более протяженными во времени и составляли примерно 5нс. Так что с интервалом в 60пс рассматривалось не 50, а 80 структур вдоль каждой траектории. Однако, тенденции в изменении общего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы проследить можно.

9. Для модели М2 количество соседей на сетке Делоне и количество соседей, не имевших водородной связи с выделенной молекулой, растет практически линейно с увеличением концентрации МЭА в растворе. При этом в числовом выражении этот показатель увеличивается практически в два раза и составляет примерно 200 в чистом МЭА. Количество соседей, имевших с выделенной молекулой водородную связь, также увеличивается, но примерно в 1.5 раза до примерно 70.

Сравнение с моделью М1 показывает, что тенденция изменения этих показателей противоположна. Количество соседей у молекулы с увеличением концентрации МЭА для модели М1 все время уменьшается и стабилизируется примерно на уровне 30. Также ведет себя среднее количество соседей, имевших с выделенной молекулой водородную связь, но стабилизация показателя происходит на уровне 10. (Точно такие же тенденции наблюдаются, если рассмотреть отдельно молекулу МЭА

и количество ее соседей и молекулу ЭГ и ее соседей). Таким образом, можно сделать вывод о том, что изменение модели молекулы МЭА приводит к существенному увеличению подвижности молекулы МЭА и в растворе и в чистом веществе.

10. Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водородной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. Для модели М2 в чистом ЭГ выделенная водородная связь встречается максимум в половине рассмотренных структур. При этом такая ситуация встречается довольно редко, поскольку в среднем показатель составляет менее 5 структур. С увеличением концентрации МЭА максимальное число повторений выделенной водородной связи уменьшается до примерно 30%. Здесь также нужно помнить, что для модели М1 рассматривалось 80 структур, а для М2 модели – всего 50. Сравнение изменения показателя демонстрирует также существенные различия. Для модели М1 частота появления выделенной водородной связи наоборот существенно увеличивается (более, чем в 3 раза) с увеличением концентрации МЭА. Такие же противоположные тенденции демонстрирует анализ частоты соседства на сетке Делоне. Эти факты также подтверждают, что изменение модели молекулы МЭА приводит к существенному увеличению подвижности этой молекул.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы подробно рассмотрели и сравнили выводы расчетов по второй (М2) и первой (М1) моделям молекулы МЭА. Объяснение разницы результатов в сложности и неоднозначности выбора модели, связанной с взаимодействиями в жидкости – конденсированной, но подвижной фазы. Поэтому единственный критерий правильности выбора – это сравнение с экспериментом. Поэтому мы выбрали модель М2.

Основной вывод сравнения результатов расчетов моделей М2 и М1 – меньшая связанность смешанной пространственной сетки Н-связей (96% - М2, 99.9% - М1) и большая подвижность молекул МЭА в системе модели М2.

Основные расчеты были проведены на

суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им М.В.Келдыша РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baudo A, Cacela C, Daurte M, Fausto R. *Cryobiology*, 2002, 44:150.
2. Luo L, Pang Y, Chen Q, Li G. *CryoLetters*, 2006, 27(6):341.
3. Родникова МН. *Журн. физ. химии*, 1993, 67:275.
4. Солонина ИА, Родникова МН, Киселев МР, Хоропилов АВ. *Журн. физ. химии*, 2015, 89:885.
5. Rodnikova MN, Val'kovskaya TM, KarzevYN, Kayumova DB. *J. Mol. Liquids*, 2003, 106(2-3):218.
6. Агаян ГМ, Балабаев НК, Родникова МН. *Журн. физ. химии*, 2021, 95(7), в печати.
7. Родникова МН, Агаян ГМ, Балабаев НК, Солонина ИА, Широкова ЕВ. *Журн. физ. химии*, 2021, 95(5):770.
8. Tsierkezos NG, Molinou IE. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, 44:P955.
9. Redlich E, Kister AK. *Ind. Eng. Chem.*, 1948, 40:345.
10. da Silva EF, Kuznetsova T, Kvamme B et al. *J. Phys. Chem.*, 2007, 111:3695.
11. Hill JR, Sauer J. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99:9536.
12. Yang F et al. *J. Chem. Data*, 2013, 58:785.
13. Klein RF, Pacheco V. *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105:9298.
14. Vorobyov Igor, Vappert MC, DuPre DB. *J. Phys. Chem. A*, 2002, 106:668.
15. Оре О. *Теория графов*. М., Наука, 1968.
16. Tarjan RE. *SIAM J. Comput.*, 1972, 1(2):146.
17. Медведев НН. *Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем*. Новосибирск, Изд. СОРАН, 2000.
18. Rodnikova MN, Agayan GM, Balabaev NK. *J. Mol. Liquids*, 2019, 283:374.

Балабаев Николай Кириллович

к.ф.-м.н., доцент

Институт прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН

4, Миусская пл., Москва 125047, Россия

balabaevnk@gmail.com

Агаян Галина Михайловна

к.ф.-м.н.

МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет

1/3, Ленинские горы, Москва 119991, Россия

agagal@rambler.ru

Родникова Маргарита Николаевна

д.х.н., проф.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия

rodnikova@igic.ras.ru

Солонина Ирина Александровна

к.х.н., с.н.с.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия

solonina@igic.ras.ru

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169

ИК-спектроскопия водных растворов моноэтаноламина

¹Кононова Е.Г., ²Родникова М.Н., ²Солонина И.А., ²Широкова Е.В.

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова РАН, <https://ineos.ac.ru/>
Москва 119334, Российская Федерация

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://igic.ras.ru/>
Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: kononova@mail.ru, rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru, shirokova@igic.ras.ru

Поступила 23.04.21, рецензирована 30.04.2021, принята 10.05 2021

Аннотация: Методом ИК-спектроскопии и квантово-химическими расчетами (DFT B3LYP) изучена система МЭА-вода. Установлено, что пространственные сетки водородных связей как воды, так и моноэтаноламина непрерывно перестраиваются в зависимости от содержания компонентов системы. Молекулы воды встроены в сеть МЭА, а молекулы МЭА - в сеть воды, тем самым образуя смешанную сеть водородных связей.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, пространственные сетки водородных связей, моноэтаноламин, вода

УДК 541.8

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИОНХ РАН и при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта №19-03-00215.

Для цитирования: Кононова Е.Г., Родникова М.Н., Солонина И.А., Широкова Е.В. ИК-спектроскопия водных растворов моноэтаноламина. *РЭНСИТ*, 2021, 13(2):169-176. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169.

IR-Spectroscopy of Aqueous Solutions of Monoethanolamine

Elena G. Kononova

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS, <https://ineos.ac.ru/>
Moscow 119334, Russian Federation

E-mail: kononova@ineos.ras.ru

Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina, Ekaterina V. Shirokova

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://igic.ras.ru/>
Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru, solonina@igic.ras.ru, shirokova@igic.ras.ru

Received 23 April, 2021, peer-reviewed 30 April, 2021, accepted 10 May, 2021

Abstract: The monoethanolamine (MEA)-water system has been studied by IR spectroscopy and quantum-chemical calculations (DFT B3LYP). It was found that spatial networks both of water and MEA are continuously rearranging depending on the content of the system components. Water molecules are embedded into the net of MEA, and molecules of MEA into the water net, thereby forming a mixed network of hydrogen bonds.

Keywords: IR spectroscopy, spatial hydrogen bond networks, monoethanolamine, water

UDC 541.8

Acknowledgments: This work was financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation within the framework of the state assignment of the IGIC RAS and with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of scientific project No. 19-03-00215.

For citation: Elena G. Kononova, Margarita N. Rodnikova, Irina A. Solonina, Ekaterina V. Shirokova. IR-Spectroscopy of Aqueous Solutions of Monoethanolamine. *RENSIT*, 2021, 13(2):169-176. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.169.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (170)
2. ИК-СПЕКТРЫ СМЕСЕЙ МЭА-ВОДА (171)
3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ (173)
 - 3.1. ДИМЕР 1-ГО ТИПА (КОНТАКТ NH_2 -ГРУППЫ ОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ С АТОМОМ О ДРУГОЙ МОЛЕКУЛЫ) (173)
 - 3.2. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДИМЕРА МЭА 1-ГО ТИПА, КООРДИНИРОВАННОГО С ОДНОЙ И ДВУМЯ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ (174)
 - 3.3. ДИМЕР МЭА 2-ГО ТИПА С КООРДИНАЦИЕЙ $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (174)
 - 3.4. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДИМЕРА МЭА 2-ГО ТИПА, КООРДИНИРОВАННОГО С ОДНОЙ И ДВУМЯ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ (175)
4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (176)
- ЛИТЕРАТУРА (176)

1. ВВЕДЕНИЕ

Водные растворы аминспиртов широко применяются в криобиологии, в частности, для длительной консервации живых органов и клеток, из-за большого переохлаждения жидкой фазы [1-3]. Моноэтаноламин (МЭА) – первый представитель алифатических аминспиртов, так же как и вода, обладает пространственной сеткой водородных связей [4]. Он смешивается с водой во всех соотношениях, образуя в растворе смешанную сетку Н-связей. Именно наличие пространственных сеток водородных связей в водных растворах МЭА объясняет сильное переохлаждение жидкой системы H_2O -МЭА. Они были описаны методом молекулярной динамики [5], а их локальная F-структура – методами квантовой химии [6,7]. Представляло интерес исследовать водородные связи в системе H_2O -МЭА методом колебательной спектроскопии. Этому посвящена данная работа.

Молекула МЭА, обладающая гидроксильной и аминной группами, имеет большое число конформеров [8]. Наиболее стабильные конформеры МЭА показаны на **Рис. 1**.

Молекула МЭА может образовывать

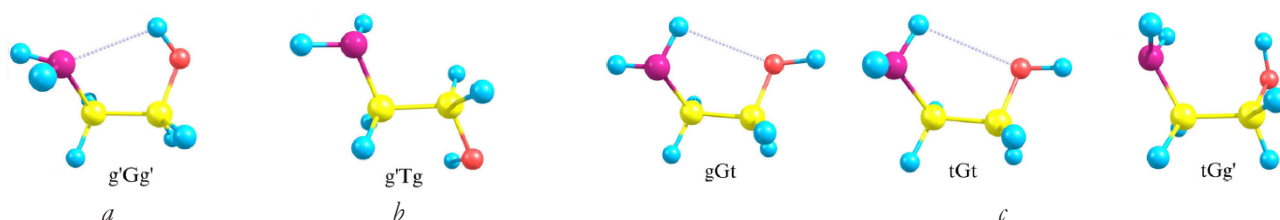


Рис. 1. Наиболее стабильные конформеры МЭА

a) – в газовой фазе, b) в кристаллической фазе, c) могут проявляться в жидкой фазе.

внутримолекулярные Н-связи $\text{OH}\cdots\text{N}$ и $\text{NH}\cdots\text{O}$ и межмолекулярные водородные связи $\text{OH}\cdots\text{N}$, $\text{OH}\cdots\text{O}$, $\text{NH}\cdots\text{O}$ и $\text{NH}\cdots\text{N}$. Прочность связи зависит от того, как действует группа OH или NH_2 – как донор или как акцептор протона водородной связи. Кроме того, затрудненное внутреннее вращение групп $-\text{CH}_2\text{OH}$ и $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ обеспечивает различную взаимную ориентацию межмолекулярных Н-связей, что отражается на локальной структурной организации макроскопических частиц, на основе или с участием МЭА. Разнообразие конформеров молекулы МЭА, переход их друг в друга, и наибольшая стабильность какого из них в разных фазах подробно описана в [8]. В газовой фазе молекулы МЭА находятся в гош-конформации угла NCCO (60° – 60°). Она в основном, стабилизирована внутримолекулярными связями $\text{OH}\cdots\text{N}$ в конформере $g'Gg'$ и связями $\text{NH}\cdots\text{O}$ в конформере gGt . Энергетически более предпочтительна связь $\text{OH}\cdots\text{N}$.

При переходе из газа в жидкость во многом рвутся внутримолекулярные Н-связи, образуются межмолекулярные связи, но сохраняется в основном гош-конформация дигидрального угла. По МД-расчетам работы [9] при комнатной температуре из 1000 молекул МЭА только ~ 90 молекул имеют внутримолекулярную Н-связь, преимущественно $\text{OH}\cdots\text{N}$, число которых увеличивается с повышением температуры.

В кристаллическом МЭА отмечена цепь изогнутых молекулярных цепочек, состоящих из изомеров $g'Tg$ которые формируются и стабилизируются за счет сильных межмолекулярных связей $\text{NH}\cdots\text{O}$ [10]. Вероятно, переход от гош-конформации дигидрального угла молекулы МЭА в транс– происходит при фазовом переходе из жидкой фазы в кристаллическую. Обратный переход транс-конформеров в гош– при плавлении кристалла рассмотрен в работе [11].

Нас будет интересовать жидкая фаза МЭА при температуре 298К. По данным работы [9] число

межмолекулярных связей N-H...O в ячейке из 1000 молекул МЭА почти в 2 раза больше, чем Н-связь OH...N, а внутримолекулярных – в 20 раз меньше.

2. ИК-СПЕКТРЫ СМЕСЕЙ МЭА-ВОДА

ИК-спектры жидкостей были зарегистрированы в спектральном диапазоне 4000-400 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Bruker Tensor 37 в тонком слое между окнами CaF₂ и KRS.

Ранее методами колебательной спектроскопии были изучены разбавленные растворы МЭА в инертных растворителях [12,13]. Было показано, что в них молекулы МЭА находятся преимущественно в гош-конформации, которая может легко переходить в транс-конформацию. Задача нашего исследования заключалась не столько в изучении поведения МЭА в полярном растворителе (система МЭА-вода), сколько в изучении взаимодействия компонентов системы, характеризующихся пространственной сеткой водородных связей.

Спектр чистого МЭА в интервале 4000-2400 см⁻¹ области ОН, NH₂ и СН валентных колебаний имеет несколько интенсивных полос: 3366 см⁻¹, 3289 см⁻¹, 3178 см⁻¹, 2930 см⁻¹, 2862 см⁻¹ (Рис. 2).

Первые две полосы относятся к антисимметричным и симметричным колебаниям группы NH₂. Об этом свидетельствует тот факт, что для них выполняется установленное ранее эмпирическое равенство, используемое для идентификации частот колебаний свободной группы NH₂: $\nu_{\text{СИММ}} = 345.53 + 0.876 \nu_{\text{АНТИСИММ}}$ [14]. Полосы при 2930, 2862 см⁻¹ относятся к валентным колебаниям СН-групп. Широкая интенсивная полоса при 3178 см⁻¹ может относиться к колебаниям межмолекулярных Н-связей. При изучении водородных связей дифференциация между межмолекулярными и внутримолекулярными Н-связями осуществляется путем уменьшения концентрации ассоциированного вещества. Принято считать, что при разбавлении межмолекулярные Н-связи разрушаются, в то время как внутримолекулярные

сохраняются. Хотя изучение системы МЭА-вода методом ИК осложняется перекрыванием полос МЭА и воды в области 4000-2400 см⁻¹, тем не менее, заметно, что при уменьшении содержания МЭА до 50% мол в смеси МЭА-вода полоса при 3178 см⁻¹ становится практически не видна (Рис. 2). Это позволяет отнести ее к межмолекулярным Н-связям чистого МЭА.

Следует отметить, что низкочастотное крыло комбинированной полосы валентных колебаний ОН-, NH₂- и СН-групп достигает 2400 см⁻¹, что указывает на наличие ниже 2700 см⁻¹ (ν СН) дополнительных полос поглощения, не относящихся к ν СН. Это может указывать на наличие в МЭА межмолекулярных ассоциатов, характеризующихся довольно сильной Н-связью.

Разбавление МЭА водой (Рис. 3) приводит к небольшому смещению в высокочастотную область полос, относящихся к антисимметричным и симметричным колебаниям группы NH₂, что свидетельствует об их участии в межмолекулярных Н-связях в чистом МЭА и их ослаблении в системе МЭА-вода.

Интенсивность полос ν СН закономерно уменьшается вследствие уменьшения содержания МЭА в системе МЭА-вода. Наряду с этим происходит увеличение общей ширины контура поглощения в области 4000-2400 см⁻¹ за счет смещения высокочастотного крыла. Это вызвано появлением в системе связанной воды, имеющей в ИК-спектре широкую полосу поглощения с максимумом при 3400 см⁻¹ при одновременном сохранении части ассоциатов, присущих МЭА, а также возможному появлению новых с участием молекул воды.

Неравномерное уменьшение интенсивности двух полос ν СН (в чистом МЭА они имеют практически одинаковую интенсивность, а при разбавлении полоса при 2930 см⁻¹ постепенно становится более интенсивной, чем при 2862 см⁻¹) может иметь два объяснения. Первое, это

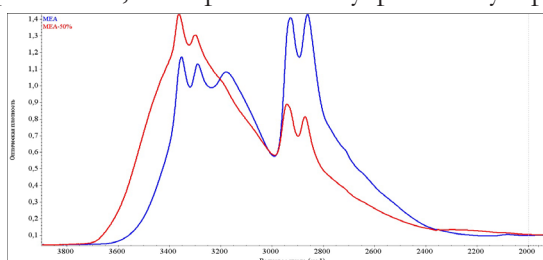


Рис. 2. ИК-спектр чистого МЭА и смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 50 % мол. в интервале 4000-2400 см⁻¹.

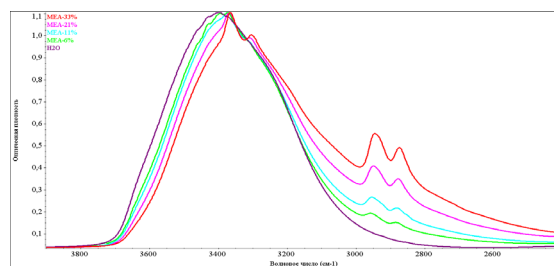


Рис. 3. ИК-спектры смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 33% мол., 21% мол., 11% мол., 6% мол. в интервале 4000-2400 см⁻¹.

может быть связано со структурной изомерией молекул МЭА. Второе, вклад в их интенсивность могут вносить полосы, относящиеся к межмолекулярным ассоциатам, имеющим поглощение в этой же области спектра.

В связи с этим была предпринята попытка разложения контура полос поглощения в области 4000-2400 см^{-1} (Рис. 4 и 5). Данные приведены в Таблице 1.

Из таблицы наглядно видно, что спектральный контур комбинированной полосы в интервале 4000-2400 см^{-1} представляет собой суперпозицию большого числа полос поглощения. Их количество зависит от соотношения содержания воды и МЭА в смеси. В системе МЭА-вода с соотношением МЭА:вода 1:1 и 1:2 (50% мол МЭА и 33% мол МЭА) количество полос максимально, что и следовало ожидать. В этих растворах уже могут находиться молекулы связанной воды (3496, 3523 см^{-1}), еще сохраняются агрегаты, имеющиеся в чистом МЭА, а также образуются целый ряд связанных Н-связью ассоциатов МЭА-вода различного состава. Максимумы поглощения полос, относящихся к νCH при увеличении содержания воды в системе МЭА-вода претерпевают высокочастотный сдвиг (от 2931 и 2862 см^{-1} в чистом МЭА до 2952 и 2884 см^{-1} при содержании МЭА в количестве 6%). Соотношение интенсивностей полос при 2931 см^{-1} и при 2862 см^{-1} с увеличением содержания воды в системе действительно постепенно меняется, что вместе с изменением их максимумов поглощения указывает на изменение геометрии молекул МЭА.

Обращает на себя внимание наличие полос поглощения с частотами ниже частот νCH , количество которых также зависит от состава системы: их две при содержании МЭА 100% мол – 2787 и 2624 см^{-1} ; их три при 50% мол – 2799, 2644 и 2496 см^{-1} ; две при 33% мол – 2819 и 2621 см^{-1} , а при

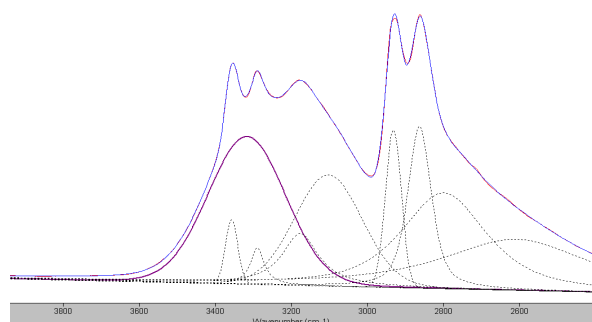


Рис. 4. Разложение спектрального контура в интервале 4000-2400 см^{-1} чистого МЭА.

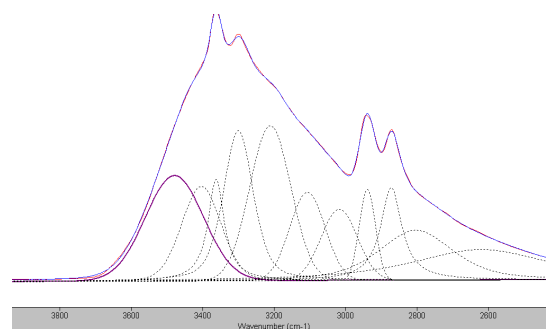


Рис. 5. Разложение спектрального контура в интервале 4000-2400 см^{-1} смеси МЭА-вода с содержанием МЭА 50 % мол.

21% и 11% МЭА наблюдается уже только одна такая полоса (2827 см^{-1} ; 2848 см^{-1} , соответственно). Для смеси с 6% содержанием МЭА наличие таких полос уже не отмечается. Эти полосы, также как и νCH , претерпевают высокочастотный сдвиг с увеличением содержания воды в системе. Их, предположительно, можно отнести к колебаниям межмолекулярных Н-связей ассоциатов МЭА в чистом МЭА и к колебаниям Н-связей МЭА-вода, для которых вполне предсказуемо ослабление межмолекулярных связей МЭА-МЭА при внедрении в них молекул воды. Однако, следует заметить, что уменьшение числа этих полос с увеличением содержания воды в системе МЭА-вода может быть связано как с исчезновением какого-то типа ассоциата, так и с тем, что при уменьшении его концентрации в смеси он становится недоступным для детекции методом ИК.

Присутствие воды в системе приводит к появлению полос поглощения связанной воды

Таблица 1.

Разложение контура полос поглощения чистого МЭА и смесей МЭА-вода в области 4000-2400 см^{-1} .

МЭА	МЭА-50%	МЭА-33%	МЭА-21%	МЭА-11%	МЭА-6%
см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}	см^{-1}
				3623	3623
	3496	3523	3579	3503	3493
	3406	3416	3450	3416	3416
3356	3359	3363	3367	3369	3369
3317					
3288	3296	3303	3305	3314	3314
3176	3212	3235	3245	3256	3257
3099	3120	3136	3100	3109	3129
	3022	3027			
2931	2936	2941	2945	2947	2952
2862	2870	2874	2876	2875	2884
2787	2799	2819	2827	2848	
2624	2644	2621			
	2496				

с частотами выше 3400 см^{-1} . Полосы при 3623 см^{-1} (11% и 6% МЭА) относятся к колебаниям несвязанных ОН-групп.

3. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ГЕОМЕТРИИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ

Для интерпретации данных ИК-спектроскопии были выполнены квантово-химические расчеты методом DFT (B3LYP).

Ранее в [15] для одной молекулы МЭА методом DFT (B3LYP) было показано, что влияние молекулы воды на внутримолекулярную Н-связь МЭА зависит как от типа конформера, так и от расположения молекулы воды по отношению к молекуле МЭА. Однако, во всех случаях присутствие молекулы воды приводило к усилению внутримолекулярной Н-связи (смещение полосы поглощения $\nu_{\text{ОН}}$ в низкочастотную область приблизительно на 100 см^{-1}). Величина смещения полосы $\nu_{\text{ОН}}$ молекулы воды при взаимодействии с МЭА заметно зависит от расположения ее атома кислорода по отношению к NH_2 -группам и атому кислорода молекулы МЭА. Наибольшее смещение частоты $\nu_{\text{ОН}}$ для молекулы воды (около 500 см^{-1}) наблюдается при образовании $\text{NH}_2 \cdots \text{O}$ связи между одной из NH_2 -групп МЭА. Из этих результатов можно сделать вывод, что при смешении МЭА с водой можно ожидать разрушение только межмолекулярных связей пространственной сетки МЭА без разрыва внутримолекулярной Н-связи МЭА.

В [16] была показана возможность образования кластеров $\text{МЭА} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при $n = 1-4$, в которых одна молекула воды координируется посредством О-Н-групп как с атомом азота, так и с атомом кислорода МЭА, в то время как вторая молекула воды образует Н-связи с типа $\text{O} \cdots \text{O}-\text{H}$ с первой молекулой воды, формируя таким образом гидрофобную частицу.

В работе [17] методом DFT (B3LYP) было установлено, что для МЭА в конденсированной системе возможно также существование димеров, причем как открытого, так и циклического типа. Однако, в присутствии полярных растворителей (каковой является и вода), в которых можно ожидать формирование пространственной сетки, димеры открытого типа являются более предпочтительными.

Принимая во внимание эти данные, для интерпретации экспериментальных ИК-спектров чистого МЭА и смесей МЭА-вода были

оптимизированы геометрии открытых димеров МЭА двух типов:

1-й тип характеризуется образованием контакта NH_2 -группы одной молекулы МЭА с атомом О другой молекулы МЭА.

2-й тип отличается наличием Н-связи между двумя ОН-группами молекул МЭА.

Стартовая геометрия мономеров, составляющих димер была выбрана $g'Gg'$, как наиболее устойчивая. Также были оптимизированы геометрии димеров МЭА в присутствии одной и двух молекул воды, а также рассчитаны частоты колебаний этих ассоциатов методом DFT (B3LYP 3-21+G*) по комплексу программ G 03 W [18]. Сразу следует отметить, что рассчитанные частоты ОН- и NH_2 -групп обычно бывают заметно завышенными по сравнению с их экспериментальными значениями вследствие трудностей учета ангармонизма колебаний с участием атомов водорода.

3.1. ДИМЕР 1-ГО ТИПА (КОНТАКТ NH_2 -ГРУППЫ ОДНОЙ МОЛЕКУЛЫ С АТОМОМ О ДРУГОЙ МОЛЕКУЛЫ)

По данным расчета при образовании димера 1-го типа одна из молекул МЭА сохраняет внутримолекулярную Н-связь, в то время как во второй наблюдается ее разрыв в результате разворота ОН-группы в противоположном от атома азота направлении (Рис. 6). Аналогичные результаты при образовании межмолекулярной связи для МЭА были получены в [13]. Длина N-H связи (1.02789 \AA) направленной к атому кислорода второй молекулы МЭА увеличивается по сравнению с мономером (1.02224 \AA), удлинение наблюдается и для ОН-группы МЭА (1.00727 \AA), в которой атом кислорода координирован с NH_2 -группой. Без координации это расстояние составляет 0.9913 \AA . Частота симметричного колебания NH_2 -группы, вовлеченной в межмолекулярную Н-связь $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ равна 3353 см^{-1} , что ниже на 91 см^{-1} , чем частота симметричного колебания свободной NH_2 -группы (3444 см^{-1}). Частота

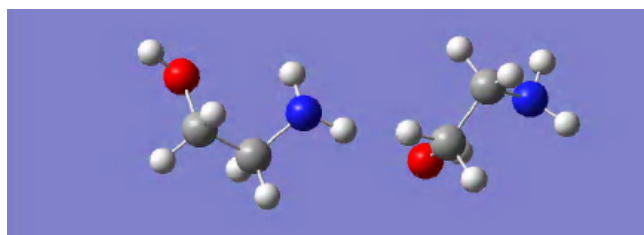


Рис. 6. Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа (контакт NH_2 -группы одной молекулы с атомом О другой молекулы).

антисимметричного колебания NH_2 -группы, участвующей в межмолекулярной Н-связи $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ равна 3510 см^{-1} , что на 41 см^{-1} ниже частоты аналогичного колебания свободной NH_2 -группы.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа

νNH_2 антисимм. Своб. 3551 см^{-1}

νOH своб. 3527 см^{-1}

νNH_2 антисимм. $\text{H} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (межмолекулярная Н-связь) 3510 см^{-1} $\Delta = 41 \text{ см}^{-1}$

νNH_2 сим. своб. 3444 см^{-1}

νNH_2 сим. $\cdot\text{O}_{\text{МЭА}}$ (межмолекулярная Н-связь) 3353 см^{-1} $\Delta=91 \text{ см}^{-1}$

νOH внутримол. Н-связь 3305 см^{-1} .

3.2. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДИМЕРА МЭА 1-ГО ТИПА, КООРДИНИРОВАННОГО С ОДНОЙ И ДВУМЯ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

Координация одной молекулы воды с димером (Рис. 7) приводит к изменению взаимного расположения молекул в димере. Образуется структура похожая на цикл, состоящий из двух молекул МЭА и молекулы воды. Это проявляется в координации молекулы воды сразу с тремя функциональными группами: двумя ОН-группами (по одной от каждой молекулы МЭА) и одной NH_2 -группой (одна молекула МЭА). В результате изменения геометрии молекул МЭА ни в одной из молекул не сохраняется внутримолекулярная Н-связь. Частота колебания межмолекулярной Н-связи $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ составляет 3225 см^{-1} , что на 130 см^{-1} ниже, чем в исходном димере.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа, координированного с одной молекулой воды

νNH_2 антисимм. своб. $3539, 3528 \text{ см}^{-1}$

νOH своб. 3527 см^{-1}

νNH_2 антисимм. $\text{H} \cdots \text{O}$ вода 3385 см^{-1} $\Delta= 140 \text{ см}^{-1}$

$\nu\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (межмолекулярная Н-связь) 3225 см^{-1} $\Delta= 130 \text{ см}^{-1}$.

$\nu \text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}$ вода 3064 см^{-1} .

Таким образом, координация димера такого

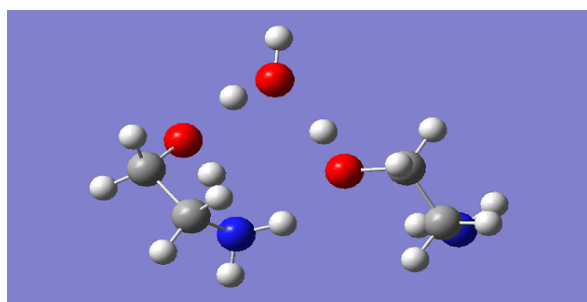


Рис. 7. Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа, координированного с одной молекулой воды.

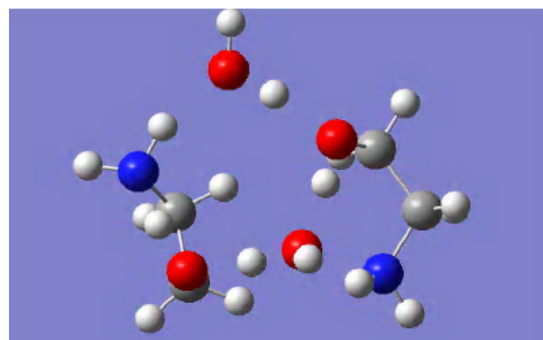


Рис. 8. Оптимизированная геометрия димера МЭА 1-го типа, координированного с двумя молекулами воды.

типа с одной молекулой воды приводит к усилению межмолекулярной связи $\text{N-H} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$, и разрушению внутримолекулярной Н-связи.

Введение второй молекулы воды приводит к очередному изменению геометрий молекул МЭА (Рис. 8). В одной из них опять наблюдается появление внутримолекулярной Н-связи. Координация двух молекул воды двумя молекулами МЭА осуществляется также тремя функциональными группами: двумя ОН-группами (по одной от каждой молекулы МЭА) и одной NH_2 -группой (одна молекула МЭА). Согласно расчету введение второй молекулы воды приводит уже к ослаблению межмолекулярной Н-связи $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (3375 см^{-1}) и усилению Н-связей $\text{NH}_2 \cdots \text{O}$ вода (3147 см^{-1}), а также появлению новых Н-связей типа $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}$ вода ($2785 \text{ см}^{-1}, 2605 \text{ см}^{-1}, 2379 \text{ см}^{-1}, 2131 \text{ см}^{-1}$). Частоты последних четырех колебаний соответствуют переносу протона от молекулы воды к атому кислорода МЭА.

Частоты валентных колебаний димера 1-го типа, координированного с двумя молекулами воды

νOH воды своб. 3637 см^{-1}

νNH_2 антисимм. своб. $3515, 3528 \text{ см}^{-1}$

νNH_2 антисимм. $\text{H} \cdots \text{O}$ вода (межмолекулярная Н-связь) 3147 см^{-1} $\Delta= 365 \text{ см}^{-1}$

$\nu\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}$ вода (межмолекулярная Н-связь) 2785 см^{-1}

νOH вода $\cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (межмолекулярная Н-связь) 2605 см^{-1}

$\nu\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{N}_{\text{МЭА}}$ (межмолекулярная Н-связь) $2379, 2131 \text{ см}^{-1}$.

3.3. ДИМЕР МЭА 2-ГО ТИПА С КООРДИНАЦИЕЙ О-Н \cdots О

Аналогично димеру 1-го типа при образовании димера 2-го типа в одной из молекул МЭА сохраняется внутримолекулярная Н-связь, в то время как во второй наблюдается ее разрыв в результате разворота ОН-группы в

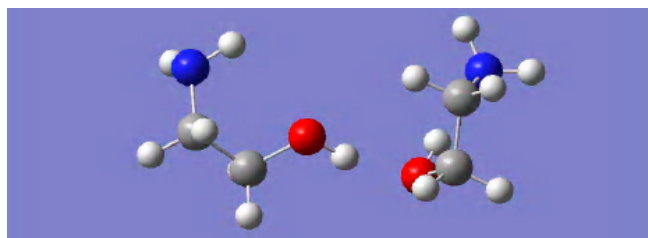


Рис. 9. Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа (контакт О-Н-группы одной молекулы с атомом О другой молекулы).

сторону атома кислорода второй молекулы МЭА и в противоположном от атома азота направлении (Рис. 9). Наблюдается удлинение ОН-связи (1.0144 Å), координированной с атомом кислорода второй молекулы МЭА. Без координации это расстояние составляет 0.9913 Å. Длина О-Н связи входящей во внутримолекулярную связь МЭА равна 1.0138 Å. Частота колебания внутримолекулярной Н-связи $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{N}_{\text{МЭА}}$ составляет 3219 cm^{-1} , а межмолекулярной $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ – 3090 cm^{-1} .

Частоты валентных колебаний димера 2-го типа

- ν_{NH} антисимм. своб. 3553, 3532 cm^{-1}
- ν_{NH} сим. своб. 3448, 3427 cm^{-1}
- $\nu_{\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{N}_{\text{МЭА}}}$ (внутримолекул.) 3219 cm^{-1}
- $\nu_{\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}}$ (межмолекулярная Н-связь) 3090 cm^{-1} .

3.4. ЧАСТОТЫ ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ ДИМЕРА МЭА 2-ГО ТИПА, КООРДИНИРОВАННОГО С ОДНОЙ И ДВУМЯ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ

Введение одной молекулы воды приводит к ее координации с двумя ОН-группами МЭА и разрыву межмолекулярной $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (Рис. 10). Образуются межмолекулярные Н-связи типа $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}$ (2945 cm^{-1}) и $\text{OH}_{\text{вода}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (2777 cm^{-1} , 2621 cm^{-1}). Частоты последних трех колебаний соответствуют переносу протона от молекулы воды к атому кислорода МЭА.

Частоты валентных колебаний димера 2-го типа, координированного с одной молекулой воды

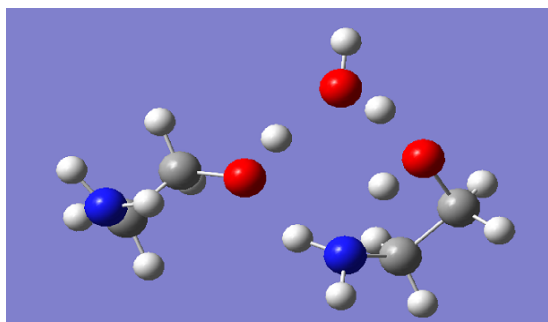


Рис. 10. Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа, координированного с одной молекулой воды.

- ν_{OH} вода своб. 3658 cm^{-1}
- ν_{NH_2} антисимм. своб. 3543, 3539 cm^{-1}
- ν_{NH_2} сим. своб. 3437, 3427 cm^{-1}
- $\nu_{\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}}$ (межмолекулярная Н-связь) 2945 cm^{-1}
- $\nu_{\text{OH}_{\text{вода}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}}$ (межмолекулярная Н-связь) 2777 cm^{-1} , 2621 cm^{-1} .

Введение второй молекулы воды приводит к ее внедрению между двумя NH_2 -группами и одной из ОН-групп МЭА. При этом наблюдается образование не очень сильной Н-связи между NH_2 -группами и атомом кислорода воды (Рис. 11). Частоты полос колебаний соответствующих ν_{NH_2} антисимм. равны 3531 и 3519 cm^{-1} , а ν_{NH_2} сим. – 3392 и 3179 cm^{-1} . Гораздо более сильное взаимодействие молекул воды с МЭА отмечается при образовании Н-связи типа $\text{OH}_{\text{вода}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ и $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}$, где значения частот колебаний ОН-групп как воды, так и МЭА, снижаются до 2656 cm^{-1} , 2452 cm^{-1} , 2413 cm^{-1} и 2231 cm^{-1} , что указывает на образование практически симметричных межмолекулярных связей $\text{O} \cdots \text{H} \cdots \text{O}$.

Таким образом, на основе полученных результатов расчетов при смешении МЭА с водой для димеров 2-го типа можно ожидать разрыва межмолекулярных связей типа $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$, образование очень сильных Н-связей типа $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}$ и $\text{OH}_{\text{вода}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (димеры $\text{O}_{\text{МЭА}} - \text{O}_{\text{МЭА}}$).

В случае димеров 1-го типа ($\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$) характер влияния молекул воды на его структуру зависит от ее количества. При наличии одной молекулы воды должно происходить усиление межмолекулярной Н-связи $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ и одновременное образование новых связей $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{вода}}$ и $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{вода}}$. В присутствии двух молекул воды происходит ослабление межмолекулярной Н-связи димера типа $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ (3375 cm^{-1}) и усиление Н-связей

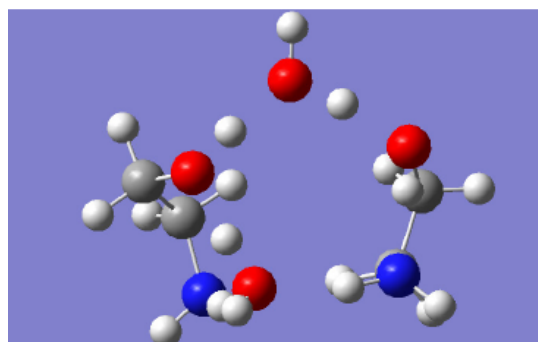


Рис. 11. Оптимизированная геометрия димера МЭА 2-го типа, координированного с двумя молекулой воды.

$\text{NH}_2 \cdots \text{O}$ вода (3147 см^{-1}) и появление новых $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}$ вода (2785 см^{-1} , 2605 см^{-1} , 2379 см^{-1} , 2131 см^{-1}).

Таким образом, усиление межмолекулярных Н-связей между молекулами МЭА можно ожидать только для димеров имеющих Н-связь типа $\text{NH}_2 \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ и то только при соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{МЭА}$ не более 1:2. При дальнейшем увеличении содержания воды межмолекулярная связь в димерах будет ослабляться, так как молекулы воды выступают в качестве конкурентов и постепенно все атомы МЭА, способные к образованию Н-связи, будут координированы с молекулами воды.

В случае димеров, содержащих Н-связь типа $\text{OH}_{\text{МЭА}} \cdots \text{O}_{\text{МЭА}}$ появление воды будет сразу приводить к их разрушению.

3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно выполненному для димеров МЭА квантово-химическому расчету наличие в ИК-спектре полос поглощения в области $2800\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$ объясняется образованием ассоциатов типа МЭА-МЭА, а также смешанных МЭА-вода, характеризующихся очень сильными Н-связями. Однако, однозначная интерпретация данных ИК-спектров затруднена как вследствие перекрывания полос, так и в результате вероятности одновременного существования в системе МЭА-вода различных по строению ассоциатов, таких как, МЭА самого с собой, связанной воды и МЭА с молекулами воды, а также одиночных молекул МЭА, связанных с молекулами воды. При этом, образование межмолекулярных Н-связей как между молекулами МЭА, так и МЭА и воды может приводить одновременно к разрыву внутримолекулярных в МЭА. Тем не менее, полученные данные указывают на внедрение молекул воды в пространственную сетку МЭА, а молекул МЭА в пространственную сетку воды, с образованием смешанной сетки МЭА-вода, что согласуется с результатами МД [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Baudot A, Sacela C, Duarte ML, Fausto R. *Cryobiology*, 2002, 44:150.
2. Luo L, Pang Y, Chen Q, Li G. *CryoLetters*, 2006, 27(6):341.
3. Klapshin YuP, Solonina IA, Rodnikova MN, Kiselev MR, Khoroshilov AV, Makaev SV. *Mendeleev Communications*, 2020, 30(4):534.
4. Родникова МН. *Журн. физ. химии*, 1993, 67:275.
5. Родникова МН, Агаян ГМ, Балабаев НК, Солонина ИА, Широкова ЕВ. *Журн. физ. химии*, 2021, 95(5):770.
6. Huang Z, Dai Y, Wang H, Yu L. *J.Mol.Model.*, 2011, 17:2781.
7. Novakovskaya YuV. *Mendeleev Communications*, 2021, в печати.
8. Novakovskaya YuV, Rodnikova MN. *Struct. Chem.*, 2015, 26:177.
9. Балабаев НК, Белашенко ДК, Родникова МН, Краевский СВ, Солонина ИА. *Журн. физ. химии*, 2015, 89(3):401.
10. Mootz D, Brodalla D, Wiebcke M. *Acta Cryst.*, 1989, 45:754.
11. Родникова МН, Солонина ИА, Соловей АБ, Усачева ТМ. *Журн. неорг. химии*, 2013, 58:1628.
12. Kruger PJ, Mettee HD. *Canad. J. Chem.*, 1965, 43:2970.
13. Silva CFP, Duarte ML, Fausto R. *J. Mol. Struct.*, 1999, 483:591.
14. Bellamy LJ, Williams RL. *Spectrochim. Acta*, 1957, 9:341.
15. Guin M, Nayak AN, Made Gowda NM. *Chemical Data Collections*, 2017, 11-12:183-198.
16. Huang Z, Dai Y, Wang H, Yu L. *J. Mol. Model.*, 2011, 17:2781.
17. Vorobyov I, Yappert C, DuPre DB. *J.Phys. Chem.A*, 2002, 106:668-679.
18. Fisch MJ et al. *Gaussian-03W, Revision B.03*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Кононова Елена Германовна

к.х.н.

ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН

28, ул. Вавилова, Москва 119334, Россия

kononova@mail.ru

Родникова Маргарита Николаевна

д.х.н., проф.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия

rodnikova@igic.ras.ru

Солонина Ирина Александровна

к.х.н., с.н.с.

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия

solonina@igic.ras.ru

Широкова Екатерина Викторовна

дл. технолог

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН

31/1, Ленинский просп, Москва 119991, Россия

shirokova@mail.ru

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.177

Всаливающее–высаливающее действие солей калия на двойную жидкостную систему вода–*n*-бутоксигэтанол с замкнутой областью расслоения

Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, <https://sgu.ru/>, Институт химии

Саратов 410012, Российская Федерация

E-mail: maxim-smotrov@yandex.ru, dgcherkasov@mail.ru, ilinkk@sgu.ru

Поступила 11.05.2021, рецензирована 14.05.2021, принята 18.05.2021

Аннотация: Работа посвящена сравнительной характеристике всаливающего–высаливающего действия формиата, нитрата и перхлората калия на двойную жидкостную систему вода–*n*-бутоксигэтанол с замкнутой областью расслоения в интервале температур 10–150°C. Введение формиата или нитрата калия в смеси критического состава двойной системы вода–*n*-бутоксигэтанол приводит к понижению НКТР (нижняя критическая температура растворения) и повышению ВКТР (верхняя критическая температура растворения) этой системы, а добавление перхлората калия приводит к повышению НКТР и понижению ВКТР. Для трех тройных систем соль калия–вода–*n*-бутоксигэтанол рассчитаны коэффициенты распределения *n*-бутоксигэтанола между водной и органической фазами монотектического состояния при ряде температур. Обнаружено, что в каждой системе коэффициент распределения увеличивается с повышением температуры. Установлено, что формиат и нитрат калия обладают высаливающим действием, причем особенно сильным формиат калия. Перхлорат калия при небольших концентрациях и относительно низких температурах характеризуется всаливающим действием, переходящим при более высоких температурах в слабое высаливающее действие. Полученные результаты могут быть использованы для разработки практических рекомендаций при проведении процессов селективной экстракции органических растворителей и экстрактивной кристаллизации солей.

Ключевые слова: фазовые равновесия, критические явления, двойная система, тройная система, всаливание, высаливание

УДК 544.344.016+536.44

Для цитирования: Смотров М.П., Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Всаливающее–высаливающее действие солей калия на двойную жидкостную систему вода–*n*-бутоксигэтанол с замкнутой областью расслоения. РЭНСИТ, 2021, 13(2):177-186. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.176.

Salting-in–salting-out effect of potassium salts on the binary liquid water + *n*-butoxyethanol system with a closed delamination region

Maksim P. Smotrov, Dmitry G. Cherkasov, Konstantin K. Il'in

N.G. Chernyshevsky Saratov National Research State University, <https://sgu.ru/>, Institute of Chemistry Saratov 410012, Russian Federation

E-mail: maxim-smotrov@yandex.ru, dgcherkasov@mail.ru, ilinkk@sgu.ru

Received 11 May, 2021, peer-reviewed 14 May, 2021, accepted 18 May, 2021

Abstract: The work is devoted to the comparative characteristics of the salting-in –salting-out effect of potassium formate, nitrate and perchlorate on the binary liquid water + *n*-butoxyethanol system with a closed delamination region in a temperature range of 10–150°C. The introduction of potassium formate or potassium nitrate into the mixtures of the critical composition of the binary water + *n*-butoxyethanol system leads to a decrease in the LCST (lower critical solution temperature) and an increase in the UCST (upper critical solution temperature) of this system,

while the addition of potassium perchlorate leads to an increase in the LCST and a decrease in the UCST. For three ternary systems potassium salt + water + n-butoxyethanol, the distribution coefficients of n-butoxyethanol between the aqueous and organic phases of the monotectic state were calculated for several temperatures. It has been found that the distribution coefficient increases with temperature in each system. It has been established that potassium formate and potassium nitrate have a salting-out effect, the former having a particularly strong one. Potassium perchlorate at low concentrations and relatively low temperatures is characterized by a salting-in effect, which turns into a weak salting-out effect at higher temperatures. The results obtained can be used to develop practical recommendations for carrying out selective extraction of organic solvents and extractive crystallization of salts.

Keywords: phase equilibria, critical phenomena, binary system, ternary system, salting-in, salting-out
UDC 544.344.016+536.44

For citation: Maksim P. Smotrov, Dmitry G. Cherkasov, Konstantin K. Il'in. Salting-in–salting-out effect of potassium salts on the binary liquid water–n-butoxyethanol system with a closed delamination region. *RENSIT*, 2021,13(2):177-186. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.177.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ (178)
 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДВОЙНОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–Н-БУТОКСИЭТАНОЛ (181)
 3. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ КАЛИЯ НА КООРДИНАТЫ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–Н-БУТОКСИЭТАНОЛ И ИХ ВСАЛИВАЮЩЕЕ–ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ (181)
 4. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Н-БУТОКСИЭТАНОЛА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ (183)
 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ (184)
- ЛИТЕРАТУРА (185)

1. ВВЕДЕНИЕ

Явление высаливания и противоположное ему по эффекту явление всаливания часто возникают в системах, различных по числу и природе компонентов и сосуществующих фаз [1]. Поведение солей в водных растворах неэлектролитов представляет собой сложное явление, поскольку в системах вода–электролит–неэлектролит имеют место различные взаимодействия: вода–электролит, вода–неэлектролит, электролит–неэлектролит. Вследствие этого, как отмечают многие исследователи [2–4], строгая термодинамическая теория всаливания–высаливания неэлектролитов пока ещё не разработана.

Систематическое изучение действия солей на растворимость неэлектролитов в воде выявило ряд общих закономерностей: 1) в подавляющем большинстве случаев электролиты понижают растворимость неэлектролитов в воде; 2) как правило, чем меньше размеры иона при данном

заряде, тем большим высаливающим действием он обладает; 3) увеличение радиуса иона (катиона или аниона) приводит к уменьшению высаливания и переходу во всаливание. Эти закономерности были выявлены при изучении свойств разбавленных водных растворов электролитов и неэлектролитов различными методами и послужили основанием для создания теорий всаливания–высаливания, обзор которых приводится в [2–5].

Из теории Дебая–Гюккеля следует: чем меньше радиус катиона, тем больше данный электролит уменьшает растворимость неэлектролита в воде [2]. Действительно многие авторы отмечают, что с увеличением размеров ионов электролитов, высаливающее действие уменьшается, наблюдается переход к всаливанию. Для объяснения этого явления необходимо более подробно рассмотреть процессы, происходящие в водных растворах электролитов при увеличении размеров ионов и описанные Самойловым в его монографии [6]. Гидратация ионов в растворе может быть разделена на ближнюю и дальнюю. Первая представляет собой взаимодействие иона с молекулами воды, составляющими в растворе непосредственное окружение иона, а вторая – с более отдаленными молекулами воды. Для объяснения явления всаливания–высаливания прежде всего следует рассмотреть ближнюю гидратацию, которая характеризует так называемые кинетические свойства растворов. Ближняя гидратация рассматривается как

действие ионов на тепловое, а именно, трансляционное движение ближайших молекул воды раствора. Такая гидратация ионов количественно может быть охарактеризована изменением под действием ионов потенциального барьера (ΔE), разделяющего соседние положения равновесия молекул воды раствора, по сравнению с величиной потенциального барьера для чистой воды. Величины ΔE зависят от индивидуальных характеристик ионов и для разных ионов могут быть как положительными (означает затруднение обмена ближайших к ионам молекул воды), так и отрицательными. В последнем случае вблизи ионов молекулы воды становятся более подвижными, чем в чистой воде. Это явление названо Самойловым [6] отрицательной гидратацией.

Крестов [7] предложил использовать суммарное изменение энтропии воды ΔS_{II} под влиянием растворенного иона как количественную характеристику разделения ионов на группы с положительной ($\Delta S_{II} < 0$) и отрицательной ($\Delta S_{II} > 0$) гидратацией. Автор отмечает, что изменение термодинамических свойств воды при введении в неё одноатомных ионов связано с двумя вкладками в изменение её структуры. Во-первых, взаимодействие иона с молекулами воды приводит к нарушению взаимной упорядоченности её молекул, характерной для чистой воды. Наблюдается эффект разупорядочения, сопровождающийся увеличением энтропии. Во-вторых, наблюдается стабилизация структуры раствора, что сопровождается уменьшением его энтропии (эффект упорядочения). Соответственно, общий знак изменения энтропии ΔS_{II} , связанный со структурными изменениями воды, зависит от преобладающего влияния одного из этих эффектов. Смена знака определяется размерами и зарядом иона: чем больше радиус и меньше заряд иона, тем больше становится величина ΔS_{II} . Расчеты показывают, что явление отрицательной гидратации наблюдается для ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Fr^+ , Au^+ , Tl^+ , Br^- , I^- , At^- . Для двух- и более зарядных катионов эффект упорядочения всегда преобладает над эффектом разупорядочения. Обладают отрицательной гидратацией и целый ряд больших однозарядных многоатомных

ионов: OCN^- , BH_4^- , $[Ag(CN)_2]^-$, NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- , BF_4^- , HSO_4^- , NH_4^+ [6-8].

Температура является мощным фактором воздействия на гидратируемость ионов в водных и водно-органических растворах [7]. Для ионов с отрицательной гидратацией получены интересные результаты. С повышением температуры отрицательная гидратируемость ионов уменьшается и выше предельной температуры $T_{пред}$ наблюдается только положительная гидратируемость, которая увеличивается с повышением температуры. Очевидно, что повышению $T_{пред}$ способствует возрастание радиусов ионов и снижение величин их зарядов. Такие крупные ионы как Cs^+ , I^- , ClO_4^- , IO_4^- при температурах выше 60-95°C становятся гидратированными положительно.

Крестов [7] ввел очень важное, на наш взгляд, понятие о критической температуре сольватации. Под этой температурой понимается минимальная температура, выше которой положительно сольватированный ион или стехиометрическую смесь ионов нельзя перевести в область отрицательной сольватации путем изменения состава смешанного растворителя. Таким образом, для любой соли в водно-органическом растворе должна быть вполне определенная температура, при которой её ионы, вне зависимости от их размеров и зарядов, будут всегда положительно сольватированы (гидратированы). Следовательно, можно предположить, что любая соль выше некоторой температуры будет обладать только высаливающим действием. Эта гипотеза нами не обнаружена в научной литературе.

Из литературы известно, что введение солей в двойные жидкостные расслаивающиеся системы с верхней (ВКТР) или нижней (НКТР) критической температурой растворения приводит не только к изменению взаимной растворимости компонентов, но также к изменению параметров критического раствора (состав, температура). Эмпирическое правило Банкрофта-Тиммерманса [9,10] касается изменения ВКТР двойных систем при введении третьего компонента и предусматривает два случая. Согласно первому случаю, введение в двойную жидкостную систему третьего

компонента, который лучше растворим в одном растворителе, чем в другом, повышает ВКТР этой двойной системы, т.е. уменьшает взаимную растворимость (высаливание). Причем, чем больше различие в растворимости третьего компонента в том и другом растворителе, тем больше повышается ВКТР. Согласно второму случаю, введение третьего компонента, который примерно в равной степени растворим в обоих растворителях, понижает ВКТР двойной системы, т.е. увеличивает их взаимную растворимость (всаливание). Впоследствии это правило получило термодинамическое обоснование [11].

Для двойных систем с НКТР аналогичное правило по влиянию третьего компонента на критические параметры и взаимную растворимость не было сформулировано. Однако, в работе [12] находим, что введение в двойную жидкостную систему с НКТР третьего компонента, который хорошо растворим в одном растворителе и почти не растворим в другом, приводит к понижению критической температуры растворения, т.е. уменьшению взаимной растворимости компонентов (высаливание). Если же растворимость третьего компонента в обоих растворителях двойной системы с НКТР не слишком различается, то критическая температура растворения повышается, т.е. взаимная растворимость компонентов увеличивается (всаливание).

В ряде работ [13-15] изменение растворимости, а также значений ВКТР и НКТР в системах вода–органический растворитель под действием солей обсуждается с позиции концепции о гомо- и гетероселективной сольватации их ионов. Если оба иона соли (катион и анион) сольватируются одним и тем же компонентом смешанного растворителя, то имеет место гомоселективная сольватация. Если же катион сольватируется преимущественно одним из компонентов бинарного растворителя, а анион – другим, то происходит гетероселективная сольватация. Гомоселективная сольватация ионов приводит к высаливающему действию соли, а гетероселективная – к всаливающему.

В работе [15] выявлено влияние добавок ряда 1.1-, 2.1-, 3.1-электролитов в небольших

концентрациях (менее 0.02 молярных долей) на ВКТР и НКТР двойных систем с замкнутой бинальной кривой вода–н-бутоксиэтанол и вода–тетрагидрофуран. Авторы установили, что увеличение заряда катиона в ряду $Me^+ - Me^{2+} - Me^{3+}$ приводит к увеличению эффекта высаливания, т.е. повышению ВКТР и понижению НКТР этих систем. Найдено, что в ряду однозарядных анионов $Cl^- - Br^- - I^- - NO_3^- - ClO_4^-$ с увеличением радиуса эффект высаливания уменьшается. Полученные результаты обсуждены с позиций концепции о гомо- и гетероселективной сольватации ионов. Авторы выделили три случая влияния растворенных электролитов на взаимную растворимость компонентов двойных систем с замкнутой бинальной кривой. Введение соли одновременно может: 1) повышать ВКТР и понижать НКТР; 2) повышать ВКТР и НКТР; 3) понижать ВКТР и повышать НКТР. В первом случае наблюдается увеличение области расслоения в системах вода–органический растворитель, т.е. такие соли оказывают высаливающее действие. Введение иодидов и перхлоратов приводит к уменьшению поля расслоения (третий случай), т.е. эти соли являются всаливателями. При введении некоторых солей поле расслоения смещается на T - x -диаграмме в область более высоких температур (второй случай), т.е. такие соли оказывают всаливающее действие при низких температурах и высаливающее при высоких.

Исследования фазовых диаграмм тройных систем соль–два растворителя, в которых соль может оказывать только всаливающее или же всаливающее–высаливающее действие, являются немногочисленными. В литературе удалось найти лишь несколько статей Крупаткина и соавт. [16-20], посвященных изучению влияния солей (всаливателей–высаливателей) на двойные расслаивающиеся системы и построению фазовых диаграмм образующихся тройных систем.

Известно много работ по исследованию высаливания алифатических спиртов, пиридина, ацетона, ацетонитрила, алифатических аминов из водных растворов. Однако насчитывается немного тройных систем соль–

два растворителя, для которых построены полные фазовые диаграммы, изучена их топологическая трансформация с изменением температуры, определена температура начала расслаивания и исследовано изменение ВКТР и НКТР составляющих двойных жидкостных систем под влиянием солей всаливателей и высаливателей в широком интервале их концентраций и температур. В подавляющем большинстве это работы ученых саратовской школы физико-химического анализа многокомпонентных конденсированных систем, обзор которых приведен в монографии [5]. Методом топологической трансформации нами разработаны двенадцать вариантов общей схемы топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем соль–два растворителя с изменением температуры для случаев, когда составляющая двойная жидкостная система характеризуется ВКТР, НКТР, замкнутой бинадальной кривой или не расслаивается во всем температурном интервале своего жидкого состояния, а соль обладает как всаливающим, так и высаливающим действием [5].

Настоящая работа посвящена сравнительной характеристике всаливающего–высаливающего действия формиата, нитрата и перхлората калия на двойную жидкостную систему вода–н-бутоксигэтанол в широком температурном интервале.

2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДВОЙНОЙ ЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–Н-БУТОКСИЭТАНОЛ

Диаграмма растворимости двойной системы вода–н-бутоксигэтанол характеризуется наличием замкнутой бинадальной кривой с нижней (НКТР = 47.7°C) и верхней (ВКТР = 130.3°C) критическими температурами растворения [21]. Фазовая диаграмма этой системы представлена на Рис. 1. Диаграмма системы является типичной для двойных систем с замкнутой областью расслоения: поле расслоения $l_1 + l_2$ (l_1 – органическая фаза, l_2 – водная фаза) смещено в сторону компонента, способного к сильной ассоциации, т.е. воды. Измеренные при 25, 40 и 55°C значения плотности и скорости ультразвука во всем диапазоне составов смесей указывают на образование между молекулами

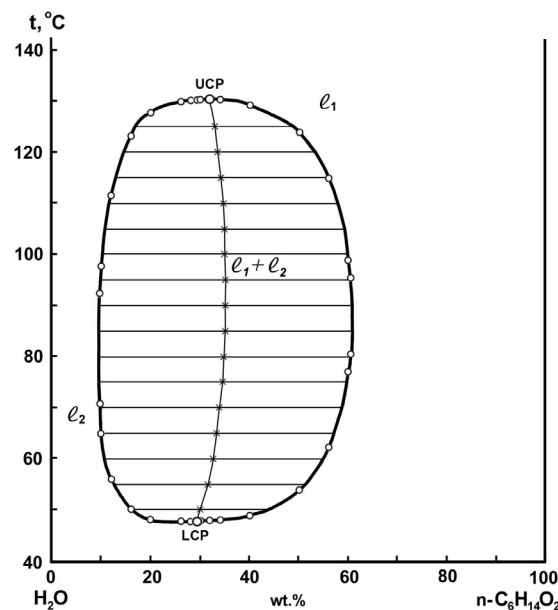


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы вода–н-бутоксигэтанол в интервале 40–140°C.

воды и н-бутоксигэтанол структур клатратного типа [22].

3. ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ КАЛИЯ НА КООРДИНАТЫ КРИТИЧЕСКИХ ТОЧЕК ДВОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА–Н-БУТОКСИЭТАНОЛ И ИХ ВСАЛИВАЮЩЕЕ–ВЫСАЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ

Для исследования были выбраны три соли калия с положительным температурным коэффициентом растворимости в воде, не образующие кристаллосольватов в исследуемом температурном интервале, и характеризующиеся возрастающим размером аниона. К ним относятся формиат, нитрат и перхлорат калия со следующими радиусами анионов: 1.58 (HCOO⁻), 1.89 (NO₃⁻), 2.36 Å (ClO₄⁻) [7,23].

Результаты исследования критических явлений и топологической трансформации фазовых диаграмм тройных систем формиат (нитрат, перхлорат) калия–вода–н-бутоксигэтанол в интервале температур 10–150°C изложены в [24–26]. Для каждой тройной системы были установлены зависимости составов растворов, соответствующих критическим точкам растворимости жидкость–жидкость, от температуры в двух температурных интервалах (Рис. 2–4). В системе с формиатом калия не удалось определить температуру образования критической ноды монотектики,

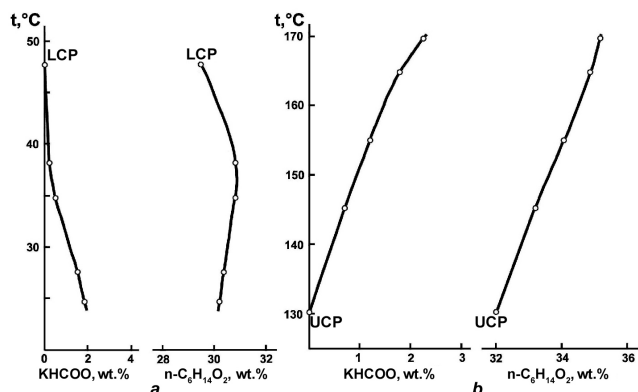


Рис. 2. Зависимости содержания формиата калия и *n*-бутоксизэтанола в критических растворах тройной системы формиат калия–вода–*n*-бутоксизэтанол от температуры в интервалах 24.7–47.7°C (а) и 130.3–169.8°C (б).

поскольку расслоение не исчезало вплоть до -30°C . Критические кривые (Рис. 2а) начинаются при 24.7°C и заканчиваются при НКТР (47.7°C) двойной системы вода–*n*-бутоксизэтанол в точке LCP (Lower Critical Point), отвечающей составу её критического раствора. На Рис. 2б критические кривые начинаются при ВКТР (130.3°C) в точке UCP (Upper Critical Point), отвечающей составу другого критического раствора двойной системы вода–*n*-бутоксизэтанол.

В тройной системе с нитратом калия критические кривые (Рис. 3а) начинаются при температуре образования критической ноды монотектического равновесия (18.3°C) в критической конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды

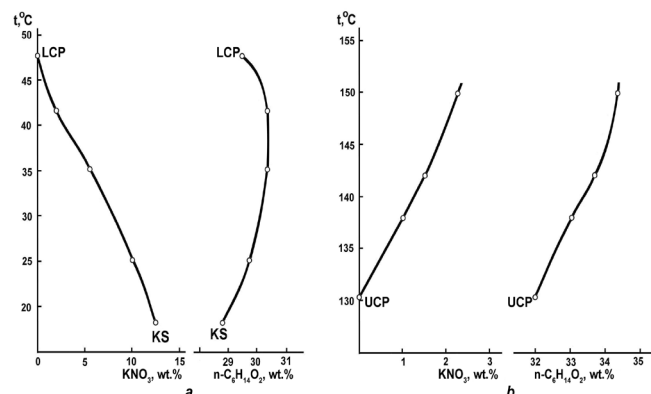


Рис. 3. Зависимости содержания нитрата калия и *n*-бутоксизэтанола в критических растворах тройной системы нитрат калия–вода–*n*-бутоксизэтанол от температуры в интервалах 18.3–47.7°C (а) и 130.3–150.0°C (б).

KS (S-KNO_3), и заканчивается при НКТР в точке LCP, отвечающей составу критического раствора двойной жидкостной системы. На Рис. 3б критические кривые начинаются при ВКТР в точке UCP, отвечающей составу другого критического раствора двойной жидкостной системы.

В целом критические кривые для рассмотренных тройных систем аналогичны (Рис. 2,3). Видно, что введение формиата или нитрата калия в смесь критического состава двойной системы вода–*n*-бутоксизэтанол приводит к понижению НКТР и повышению ВКТР этой системы. Таким образом, формиат и нитрат калия обладают высаливающим действием на смеси воды и *n*-бутоксизэтанола при любых температурах. Известно, что нитраты щелочных металлов подвергаются гомоселективной сольватации, т.е. катион и анион соли преимущественно гидратируются [13]. Такие соли, как указывалось во введении, обладают высаливающим действием, понижают НКТР и повышают ВКТР двойных жидкостных систем [13–15]. Можно предположить, что формиат калия в водно-бутоксизэтанольных растворах также подвергаются гомоселективной сольватации.

Для тройной системы с перхлоратом калия вид критических кривых отличается (Рис. 4). На Рис 4а критические кривые начинаются при НКТР и заканчиваются при ВКТР двойной системы вода–*n*-бутоксизэтанол

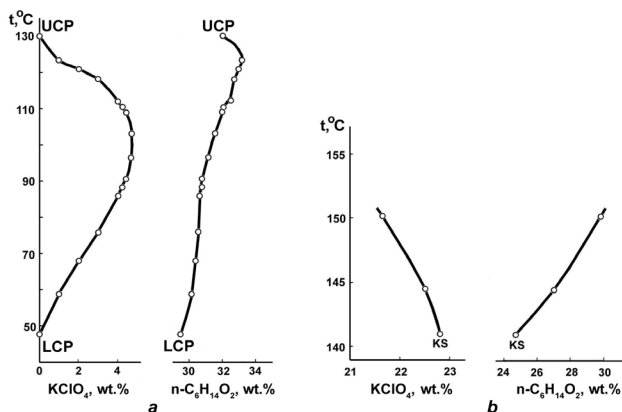


Рис. 4. Зависимости содержания перхлората калия и *n*-бутоксизэтанола в критических растворах тройной системы перхлорат калия–вода–*n*-бутоксизэтанол от температуры в интервалах 47.7–130.3°C (а) и 141.0–150.2°C (б).

в точках LCP и UCP, отвечающих составам критических растворов этой системы. На **Рис. 4b** кривые критических точек начинаются при температуре образования критической воды монотектического состояния (141.0°C) в конечной точке, отвечающей составу жидкой фазы критической ноды KS (S-KClO₄). Из **Рис. 4a** видно, что введение перхлората калия в водно-бутоксигэтанольные растворы повышает НКТР и понижает ВКТР, т.е. способствует увеличению взаимной растворимости компонентов двойной жидкостной системы. Происходит всаливание под действием соли: при содержании соли более 5.8 мас.% расслаивание смесей компонентов не будет наблюдаться при любом соотношении масс воды и н-бутоксигэтанол в интервале температур от 40.0 до 141.0°C. Следует отметить, что на изотермических фазовых диаграммах тройной системы [26] в интервале температур 47.7-130.3°C существует область расслоения, которая примыкает к стороне концентрационного треугольника, отвечающей расслаивающейся системе вода-н-бутоксигэтанол. С повышением температуры увеличивается растворимость соли и при 141.0°C образуется критическая нода монотектики и появляется небольшая область расслоения, примыкающая к стороне монотектического треугольника [26]. Таким образом, при высоких температурах перхлорат калия оказывает высаливающее действие. Полученные данные согласуются с выводами работы [15], авторы которой обнаружили повышение НКТР и понижение ВКТР данной двойной системы при добавлении небольших количеств перхлората натрия.

Всаливающее действие перхлората калия связано, видимо, с большим размером перхлорат-иона и, как следствие, его отрицательной гидратацией в водных и водно-органических растворах. С повышением температуры отрицательная гидратируемость перхлорат-иона уменьшается и переходит в положительную выше критической температуры сольватации, которая для перхлорат-иона составляет примерно 65°C [7]. Это приводит к появлению слабых высаливающих свойств перхлората калия при высоких температурах.

4. КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ Н-БУТОКСИЭТАНОЛА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Количественной характеристикой высаливающего действия соли на водно-органические смеси является коэффициент распределения K_D . В каждой изученной тройной системе K_D н-бутоксигэтанол рассчитывали как отношение его концентраций в органической и водной фазах монотектического состояния при данной температуре. Составы жидких фаз монотектического состояния находили графически из изотермических фазовых диаграмм [24-26]. На **Рис. 5** представлена зависимость коэффициента распределения н-бутоксигэтанол от температуры в системах формиат (нитрат, перхлорат) калия-вода-н-бутоксигэтанол.

В тройных системах с формиатом калия в интервале 25.0-150.0°C (кривая 1, рис.5), нитратом калия в интервале 18.3-150.0°C (кривая 2) и перхлоратом калия в интервале 141.0-150.0°C (кривая 3) коэффициент распределения увеличивается с повышением температуры. Это, очевидно, объясняется разрушением водородных связей между

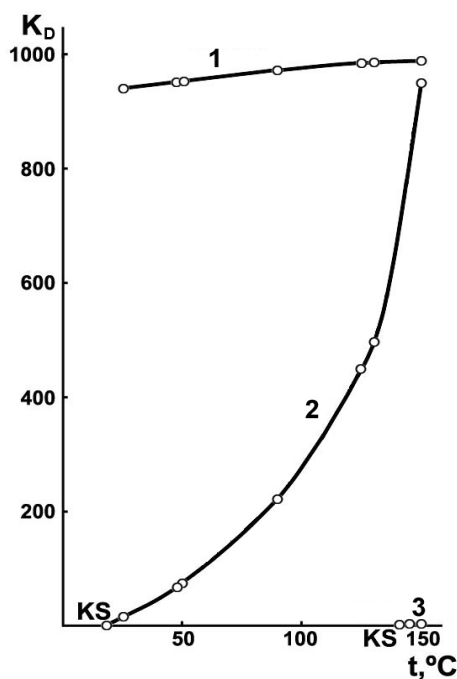


Рис. 5. Зависимость коэффициента распределения н-бутоксигэтанол в тройных системах формиат калия (1), нитрат калия (2), перхлорат калия (3)-вода-н-бутоксигэтанол от температуры.

водой и *n*-бутоксигэтанолом и значительным увеличением концентрации соли в водной фазе монотектического состояния [24–26]. Из рис. 5 видно, что значение K_D в системе с нитратом калия (кривая 2) значительно увеличивается с ростом температуры ($K_D = 15.2$ при 25°C , $K_D = 949$ при 150°C). В то же время значение коэффициента распределения в системе с формиатом калия мало меняется с температурой ($K_D = 941$ при 25°C , $K_D = 989$ при 150°C). Это объясняется бóльшим температурным коэффициентом растворимости нитрата, чем формиата калия. Однако коэффициент распределения *n*-бутоксигэтанол в системе с формиатом калия уже при 25°C имеет большую величину, что свидетельствует о сильном высаливающем действии формиата калия по сравнению с нитратом калия. На **Рис. 6** изображены фазовые диаграммы тройных систем с формиатом и нитратом калия при 25°C . Хорошо видно, что площадь поля расслоения $l_1 + l_2$ на первой диаграмме (рис. 6,а) значительно больше, чем на второй (рис. 6,б), а количества формиата калия, необходимые для расщепления гомогенных смесей воды и *n*-бутоксигэтанол, существенно меньше, чем нитрата калия. Перхлорат калия вообще не вызывает расщепления этих смесей при 25°C ; даже при 150°C он обладает очень слабым высаливающим действием ($K_D = 3.0$).

Благодаря высокой концентрации в водной фазе монотектического равновесия при каждой температуре формиат калия обладает большим высаливающим действием на водно-бутоксигэтанольные смеси по сравнению с нитратом и, тем более, перхлоратом калия (рис. 5). Кроме того, высаливающий эффект в ряду солей $\text{KHCOO}-\text{KNO}_3-\text{KClO}_4$ закономерно уменьшается с возрастанием радиуса аниона. Органическая фаза в системе с формиатом калия значительно обогащена *n*-бутоксигэтанолом, что позволяет выделять его из разбавленных водных растворов путем добавления этой соли при обычных условиях без применения перегонки.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение влияния природы соли и температуры на равновесие жидкость–жидкость в тройных системах соль–вода–органический растворитель имеет большое значение для дальнейшего развития теории всаливания–высаливания и разработки практических рекомендаций по выбору солей для проведения эффективных процессов селективной экстракции органических растворителей из водных растворов, а также выбору растворителей для экстрактивной кристаллизации солей в оптимальном температурном интервале. Такие исследования позволяют выявить картину топологической

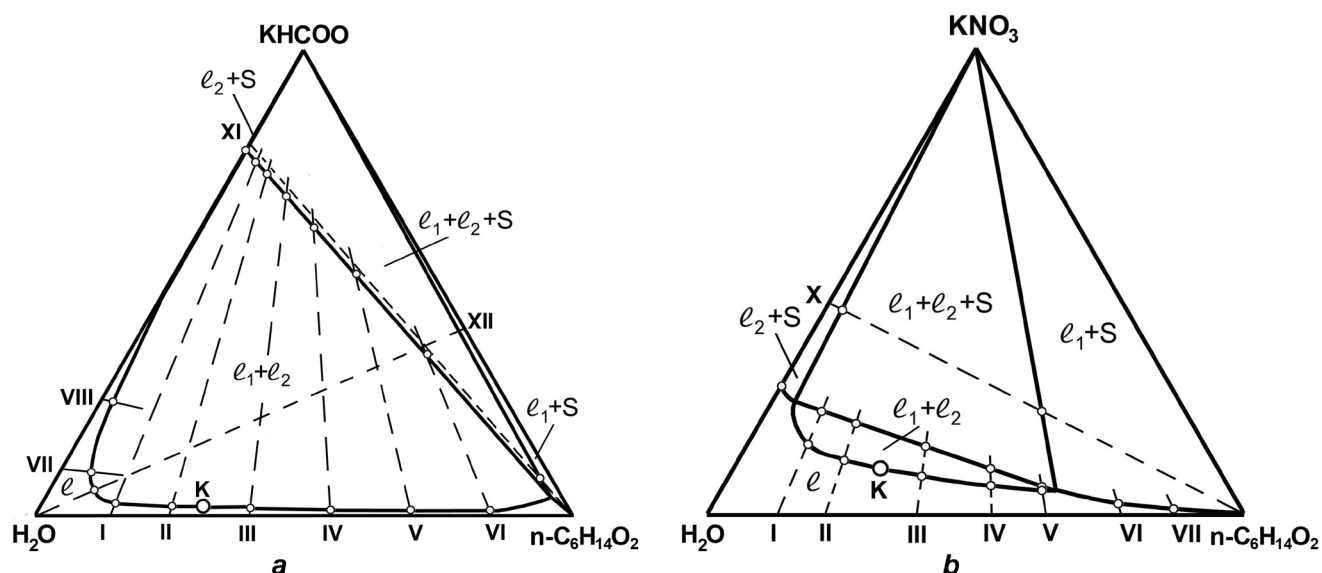


Рис. 6. Фазовые диаграммы (мас.%) тройных систем формиат калия–вода–*n*-бутоксигэтанол (а) и нитрат калия–вода–*n*-бутоксигэтанол (б) при 25.0°C .

трансформации фазовой диаграммы системы с изменением температуры, установить температуру начала расслаивания и зависимость эффекта всаливания или высаливания от природы соли и температуры.

Привлеченное нами понятие об отрицательной гидратации ионов в целом удачно описывает всаливающее действие солей в гетерогенных жидких смесях. Важным результатом проведенного исследования стал вывод о том, что соль при любых температурах не может обладать только всаливающим действием. Всаливающие свойства соли переходят в высаливающие при повышении температуры. Использование понятия об отрицательной гидратации ионов является необходимым, но все же недостаточным условием для предсказания всаливающих свойств конкретной соли в определенной водно-органической смеси. Назрела необходимость детального политермического исследования фазовых диаграмм систем с различными солями всаливателями. Кроме того, привлечение понятия об отрицательной и положительной гидратации ионов для объяснения фазового поведения трехкомпонентных систем соль–два растворителя требует, в свою очередь, подробного изучения сольватации ионов в водно-органических растворах в широких интервалах концентраций и температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов НГ, Данилов ВП, Зломанов ВП, Федоров ПП, Гаркушин ИК, Ильин КК, Дробот ДВ, Мазунин СА. *Терминология физико-химического анализа*. М., ЛЕНАНД, 2017, 48 с.
2. Сергеева ВФ. Высаливание и всаливание неэлектролитов. *Успехи химии*, 1965, 34(4):717-733.
3. Конник ЭИ. Высаливание – всаливание газообразных неэлектролитов в водных растворах электролитов. *Успехи химии*, 1977, 46(6):1097-1121.
4. Long FA, McDevit WF. Activity coefficients of nonelectrolyte solutes in aqueous salt solutions. *Spect. Rev.*, 1952, 51(1):119-169.
5. Ильин КК, Черкасов ДГ. *Топология фазовых диаграмм тройных систем соль–два растворителя с всаливанием–высаливанием*. Саратов, Изд-во Саратов. ун-та, 2020, 212 с.
6. Самойлов ОЯ. *Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов*. М., Изд-во АН СССР, 1957, 182 с.
7. Крестов ГА. *Термодинамика ионных процессов в растворах*. Л., Химия, 1984, 272 с.
8. Соловкин АС. Влияние природы анионов на структуру воды. *Журн. структ. химии*, 1968, 9(2):305-306.
9. Bancroft WD. On ternary mixtures. *Phys. Rev.*, 1895, 3(1):21-33.
10. Timmermans J. Die kritische loesungstemperatur von ternären gemengen. *Z. Phys. Chem.*, 1907, 58:129-213.
11. Пригожин И, Дефэй Р. *Химическая термодинамика*. Новосибирск, Наука, Сиб. отд-ние, 1966, 510 с.
12. Аносов ВЯ, Погодин СА. *Основные начала физико-химического анализа*. М.; Л. Изд-во АН СССР, 1947, 876 с.
13. Moolel M, Schneider H. Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/Main)*, 1971, 74(3-6):237-247.
14. Гордон Дж. *Органическая химия растворов электролитов*. М., Мир, 1979, 712 с.
15. Erol M, Kocak M, Richter P, Steiger A, Becker F. The influence of dissolved electrolytes on the miscibility of binary liquid systems with closed miscibility gaps. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1987, 91(7):731-737.
16. Воробьева ЛД, Крупаткин ИЛ. Изучение действия роданидов натрия, калия и аммония на систему вода–триэтиламин. *Сб. статей: Фазовые равновесия*. Калинин, Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 18-24.
17. Воробьева ЛД, Крупаткин ИЛ. Исследование равновесия жидких и твердых фаз в системах вода–анилин–роданид натрия, калия и аммония. *Сб. статей: Фазовые равновесия*. Калинин, Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 26-31.
18. Воробьева ЛД, Крупаткин ИЛ. Исследование влияния роданидов натрия и калия на водно-фенольную систему при 45°C. *Сб. статей: Фазовые равновесия*. Калинин, Изд-во Калинин. ун-та, 1974, с. 32-36.
19. Масхулия ВП, Крупаткин ИЛ. Исследование высаливания–всаливания водных растворов фурфурола сульфатами и нитратами. *Сб. статей: Фазовые равновесия*. Калинин, Изд-во

- Калинин. ун-та, 1975, 2:29-34.
20. Масхулия ВП, Крупаткин ИЛ. Исследование высаливания–всаливания растворов фурфурола иодидами и бромидами. *Сб. статей: Фазовые равновесия*. Калинин, Изд-во Калинин. ун-та, 1975, 2:35-40.
21. Черкасов ДГ, Смотров МП. Взаимная растворимость компонентов двойной системы вода–н-бутоксизтанол. *Химические науки-2006, Сб. науч. тр.*, Саратов, Изд-во Научная книга, 2006, 3:135-138.
22. Rao NP, Verrall RE. Ultrasonic velocity, excess adiabatic compressibility, apparent molar compressibility properties of binary liquid mixtures containing 2-butoxyethanol. *Can. J. Chem.*, 1987, 65(4):810-816.
23. Яцимирский КБ. *Термохимия комплексных соединений*. М., Изд-во АН СССР, 1951, 254 с.
24. Смотров МП, Черкасов ДГ, Ильин КК. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы формиат калия–вода–н.бутоксизтанол. *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология*, 2010, 10(2):14-19.
25. Черкасов ДГ, Смотров МП, Ильин КК. Топологическая трансформация фазовой диаграммы тройной системы нитрат калия–вода–н.бутоксизтанол. *Журн. физ. химии*, 2010, 84(6):1030-1035.
26. Черкасов ДГ, Смотров МП, Ильин КК. Фазовые равновесия и критические явления в тройной системе перхлорат калия–вода–н.бутоксизтанол. *Журн. физ. химии*, 2011, 85(4):667-674.

Смотров Максим Павлович*к.х.н., доцент*

Саратовский гос. университет им. Н.Г. Чернышевского
83, ул. Астраханская, Саратов 410012, Россия
maxim-smotrov@yandex.ru

Черкасов Дмитрий Геннадиевич*д.х.н., зав. кафедрой*

Саратовский гос. университет им. Н.Г. Чернышевского
83, ул. Астраханская, Саратов 410012, Россия
dgcherkasov@mail.ru

Ильин Константин Кузьмич*д.х.н., профессор*

Саратовский гос. университет им. Н.Г. Чернышевского
83, ул. Астраханская, Саратов 410012, Россия
ilinkk@sgu.ru.

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.187

Всероссийский семинар по изучению структуры жидкостей и растворов (памяти О.Я. Самойлова)

Родникова М.Н.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, <http://igic.ras.ru/>

Москва 119991, Российская Федерация

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила 10.03.2021, рецензирована 02.04.2021, принята 09.04.2021

Аннотация: Публикация посвящена памяти Олега Яковлевича Самойлова, ушедшего из жизни в июне 1980 года. Поступив в ИОНХ АН СССР после университетской скамьи в 1942 году, Олег Яковлевич прошел в нем путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией, защитив кандидатскую и в 37 лет докторскую диссертацию и получив вскоре ученое звание профессора. Областью его интересов была природа жидкого состояния, и в этой области он открыл путь к новым взглядам на строение жидкостей и характер теплового движения их частиц, получившим свое отражение как в монографии «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов», так и на организованном им в ИОНХе семинаре по изучению структуры жидкостей и растворов, которым он руководил с 1962 года до последних дней своей жизни, и который продолжает существовать и по сей день. Все содержание семинара отражено в настоящей публикации.

Ключевые слова: структура водных растворов электролитов, гидратация ионов, отрицательная гидратация PACS 01.10.Fv

Для цитирования: Родникова М.Н. Всероссийский семинар по изучению структуры жидкостей и растворов (памяти О.Я. Самойлова). РЭНСИТ, 2021, 13(2):187-220. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.187.

All-Russian Seminar on the Study of the Structure of Liquids and Solutions (In Memory of O.Ya. Samoilov)

Margarita N. Rodnikova

N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, <http://igic.ras.ru/>

Moscow 119991, Russian Federation

E-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Received March 10, 2021, peer-reviewed April 2, 2021, accepted April 09, 2021

Abstract: This publication is dedicated to the memory of Oleg Yakovlevich Samoilov, who passed away in June 1980. Having entered the Institute of General and Inorganic Chemistry of the USSR Academy of Sciences after the university bench in 1942, Oleg Yakovlevich worked his way up from a junior researcher to the head of a laboratory, having defended his candidate and at the age of 37 his doctoral dissertation and soon received the academic title of professor. His area of interest was the nature of the liquid state, and in this area he opened the way to new views on the structure of liquids and the nature of the thermal motion of their particles, reflected in the monograph "The structure of aqueous solutions of electrolytes and hydration of ions", immediately translated abroad to major foreign languages, and at the seminar organized by him at the Institute for the Study of the Structure of Liquids and Solutions, which he directed from 1962 to the last days of his life, and which continues to exist to this day. The entire content of the seminar is reflected in this publication.

Keywords: structure of aqueous solutions of electrolytes, ion hydration, negative hydration

PACS 01.10.Fv

For citation: Margarita N. Rodnikova. All-Russian Seminar on the Study of the Structure of Liquids and Solutions (In Memory of O.Ya. Samoilov). RENSIT, 2021, 13(2):187-220. DOI: 10.17725/rensit.2021.13.187.

Памяти О.Я. САМОЙЛОВА



Книга О.Я. Самойлова «Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов» вышла в 1957 году. Это был новый взгляд на растворы, взгляд с позиции физики жидкого состояния. Самойлову было 36 лет.

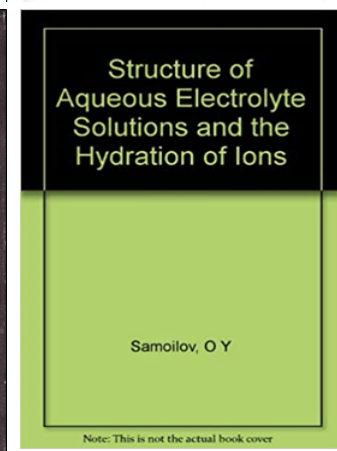
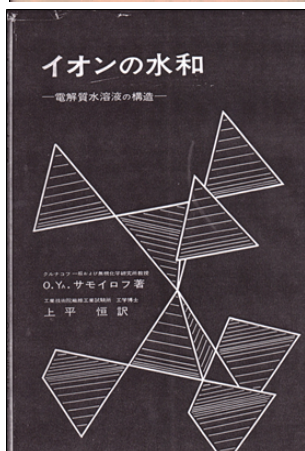
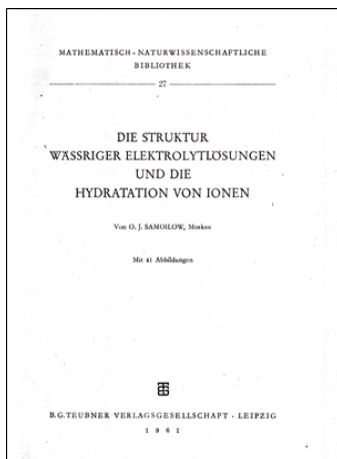
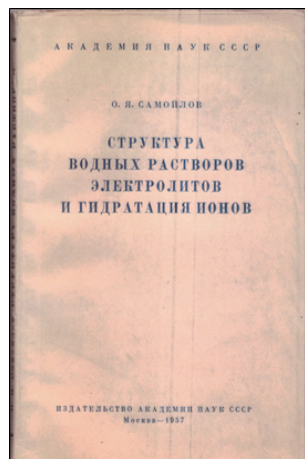
Это был новый научный подход. Но он был не на пустом месте. В 1945 году был опубликован фундаментальный труд Якова Ильича Френкеля «Кинетическая теория жидкостей» и появились непонятные с точки зрения термодинамики и энергий взаимодействий в растворах экспериментальные работы по отрицательной вязкости и увеличению подвижности молекул воды в растворах больших однозарядных ионов по сравнению с чистой водой. Заслуга Самойлова в том, что им был предложен новый молекулярно-кинетический подход к явлению гидратации ионов в растворах, рассматривающий гидратацию как действие иона на подвижность ближайших молекул воды.

В этом подходе подчеркивается важное утверждение, что подвижность частицы в жидкости определяется не полной энергией взаимодействия ее с окружением, а изменением этой энергии на малых расстояниях от этой частицы, т.е. подчеркивается роль короткодействующих сил в подвижности частиц в жидкостях и растворах. Из такого подхода выросло колоссальное количество научных направлений, работ, приложений и развития фундаментальной науки о растворах. При таком подходе Самойловым было открыто и объяснено явление отрицательной гидратации – увеличение подвижности молекул воды вблизи достаточно больших однозарядных ионов по

сравнению с чистой водой. На его памятнике, на Новодевичьем кладбище так и написано «Олег Яковлевич Самойлов – автор открытия явления отрицательной гидратации».

В 1957 году Самойлова пригласили в Лондон на Discussion Faraday Society. Он не поехал (тогда, как известно, трудно было с выездом), но послал свой доклад. Против него выступил Генри Фрэнк, основная позиция которого была такая – увеличение подвижности в растворе происходит во второй гидратной сфере иона, находящейся между четко ориентированной к иону первой гидратной сферой и объемной водой. Самойлова поддержал, прежде всего, Герц работами по ядерной магнитной релаксации в водных растворах галогенидов щелочных металлов и позже, в нашей лаборатории – совместные работы с Ришадом Мазитовым по ЯМР-релаксации на ядрах центральных ионов. Но разрешить этот вопрос – кто же прав Самойлов или Генри Фрэнк – можно было только методом молекулярной динамики. И это сделал Альфонс Гайгер в 1981 году, опубликовав в *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1981.V.85.P.52 модельные расчеты по подвижностям молекул воды в первой и второй гидратных сферах модельной частицы размера ксенона с разными зарядами, показав, при каком отношении заряда к радиусу частицы прав Самойлов, а при каком прав Фрэнк. Но это было в 1981 году. А Самойлов умер в 1980 в возрасте 59 лет, не прочтя этого. Но имя Самойлова осталось в мировой НАУКЕ.

Он успел ответить в 1980 году на предложение группы теоретиков во главе с Резо Догондзе



(Институт электрохимии АН СССР) написать обзор по гидратации – «Мы с Маргаритой Николаевной напишем», но, к сожалению, умер. Этот обзор был написан: М.Н. Буслаева (Родникова), О.Я. Самойлов – «Микродинамика сольватации». Он опубликован в *The Chemical Physics of Solvation* в 1985 г. Был развит модельный подход Самойлова и подтвержден методом молекулярной динамики, ядерной магнитной релаксацией и рассеянием холодных нейтронов. А также показана отрицательная сольватация больших однозарядных ионов в других растворителях с пространственной сеткой Н-связей, например, в моноэтаноламине – диссертация А.Б. Разумовой, в водных растворах этилендиамина – диссертация Т.М. Вальковской. Новый подход к вопросам сольватации в растворах, основанный на главной характеристике жидкости – ее подвижности и связи подвижности со структурой жидкости, предложенный Самойловым, дал много новых идей, направлений и работ.

К Самойлову потянулись научные люди, так или иначе связанные с вопросами жидкого состояния. И.З. Фишер из Минска; Г.А. Крестов

из Иванова; Ю.П. Сырников, В.А. Щербаков, Ю.В. Гуриков, В.И. Чижик из Ленинграда; И.Б. Рабинович и В.Г. Цветков из Горького; К.А. Валнев и Р.К. Мазитов из Казани; П.С. Ястремский из Волгограда; П.А. Привалов из Тбилиси; и конечно из Москвы: Ю.М. Кessler, Г.А. Мартынов, Р.Р. Догонадзе, А.А. Корнышев, Г.Н. Зацепина, С.Э. Шноль и много других, в основном, молодых физиков, химиков, биологов и геологов, людей науки. Книга Самойлова была нарасхват. Необходим был семинар, где можно было обсуждать научные проблемы. Семинар вырос из коллоквиума, даже не лаборатории, а группы О.Я. Самойлова. Председатель – О.Я. Самойлов, секретарь – М.Н. Родникова. Самойлову 41 год, Родниковой – 30 лет.

Только в 1965 г. Олег Яковлевич получил лабораторию. Большие усилия здесь проявили зам.директора В.П. Марков и зав.лабораторией В.И. Тихомиров. А семинар работал, объединяя людей, занимающихся Наукой о жидкостях и растворах, и О.Я. Самойлов руководил семинаром. Около 90 заседаний прошли под его руководством. Но в 1980 году О.Я.Самойлова не стало. Остались ученики М.Н. Родникова, В.И. Яшкичев, А.К. Лященко и Г.Г. Маленков, пришедший к О.Я. Самолову со своей моделью структуры воды и гидрофобными эффектами в биологии, и конечно много других молодых ученых, обсуждавших свои научные проблемы с О.Я. Самойловым.

Лабораторию тогда очень поддержал академик Иван Владимирович Тананаев. Он предложил М.Н. Родникову, как заведующую лабораторией, утвердить председателем семинара (прилагаем письмо академика И.В. Тананаева в Отделение химии и хим.технологии АН СССР). Прошли годы, заведующие лабораторией менялись, но председателем семинара до сих пор остается докт.хим.наук, проф. М.Н. Родникова.

Все годы с 1992-го семинар поддерживал Российский Фонд Фундаментальных Исследований (РФФИ).

О работе семинара можно судить по названиям докладов и фамилиям их авторов, которые представлены в этой публикации, которую можно рассматривать как дар
ФУНДАМЕНТАЛЬНОЙ НАУКЕ О ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ.

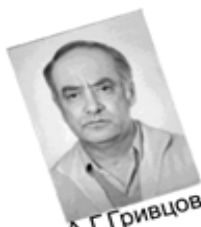
ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР ПО ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ
ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ 1962 – 2021г.



Наши докладчики



Г.А.Крестов



А.Г.Гривцов



Г.Н.Зацепина



А.М.Кузнецов



И.З.Фишер



Ю.М.Кесслер



К.А.Валиев



П.М.Зоркий и Г.Г.Маленков



Г.Н.Саркисов



Ю.П.Сырников



Ю.И.Наберухин



И.Л.Фабелинский



С.Э. и Э.Э. Шноль



А.К.Лященко



В.Л.Воейков



Желиговская

Маленков. Бульёнков



Ю.Я.Фиалков

и другие, чьих фотографий у нас нет...

1962 год

Семинар № 1

1. Самойлов О.Я.
ИОНХ АН СССР

«К ЭЛЕКТРОСТАТИКЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 2

2. Дмитриев В.М.
ИОНХ АН СССР

«ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ КАТИОНОВ НЕКОТОРЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА»

Семинар № 3

3. Виноградов Е.Е., Яшкитчев В.И.
ИОНХ АН СССР

«ГИДРАТАЦИЯ И ВЫСАЛИВАНИЕ (ОБ ЭФФЕКТЕ ВСАЛИВАНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ)»

Семинар № 4

09.02.1962

4. Фишер И.З.

Белорусский государственный университет

«ДВИЖЕНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ»

Семинар № 5

5. Ахадов Я.Ю.

МХТИ им. Д. И. Менделеева

«ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЧИСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ В САНТИМЕТРОВОМ ДИАПАЗОНЕ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН»

Семинар № 6

6. ¹Лехт Е.С., ²Самойлов О.Я.

¹Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина
²ИОНХ АН СССР

«О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С БЛИЖАЙШИМИ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ»

Семинар № 7

7. Виноградов Е.Е.

29.03.1962

26.04.1962

21.02.1962

29.05.1962

12.06.1962

ИОНХ АН СССР

«О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ БОРОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

Семинар № 8 23.10.1962

8. Головатенко Р.Т., Самойлов О.Я.

ИОНХ АН СССР

«ВЛИЯНИЕ КОВАЛЕНТНОСТИ КАТИОНА ВЫСАЛИВАТЕЛЯ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ВЫСАЛИВАНИЯ»

1963 год

Семинар № 9 19.02.1963

9. Крестов Г.А.

Ивановский химико-технологический институт

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ПРИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ»

Семинар № 10 02.04.1963

10. Валиев К.А.

Казанский государственный педагогический институт

«ОБ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОДВИЖНОСТЕЙ ЧАСТИЦ ЖИДКОСТИ МЕТОДАМИ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА»

Семинар № 11 01.10.1963

11. Гуриков Ю.В.

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина АН СССР, Ленинград

«ОБ ОРИЕНТАЦИОННОМ УПОРЯДОЧИВАНИИ МОЛЕКУЛ В ВОДЕ»

Семинар № 12 29.10.1963

12. Поваров Ю.М., Кесслер Ю.М.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР

«ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРИТЕЛЯ В КУЛОНОВСКОМ ПОЛЕ ИОНОВ И ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 13 17.12.1963

13. Перельгин И.С.

Казанский государственный университет

«ПРИМЕНЕНИЕ ИНФРАКРАСНОЙ

СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ»

1964 год

Семинар № 14 10.03.1964

14. Мазитов Р.К.

Казанский государственный университет

«ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ГИДРАТАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИОНОВ Mn^{2+} , Cr^{3+} , VO^{2+} , MoO^{3+} »

15. Рабинович И.Б.

Горьковский университет им. Н.И. Лобачевского

«ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ЖИДКОСТЕЙ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ»

Семинар № 15 12.05.1964

16. Щербаков В.А.

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина АН СССР, Ленинград

«НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

17. Петров А.В., Карякин А.В., Юхневич Г.В.

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского АН СССР

«ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ»

Семинар № 16 19.05.1964

18. Мартынов Г.А.

Институт физической химии АН СССР

«СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 17 26.05.1964

19. Гуливец Н.И.

Днепропетровский металлургический институт

«РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ»

20. Рысс А.В.

Днепропетровский металлургический институт

«РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕТРАФТОРБОРНОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ ЕЕ СОЛЕЙ»

Семинар № 18 10.11.1964

21. Ланшина Л.В., Шахпаронов М.И., Мержанов И.А.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«РЕЛЕЕВСКОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ (УКСУСНАЯ КИСЛОТА-ВОДА)»

22. Фронтасьев В.П., Шрайбер Л.С.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

«РЕФРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУР ПРОСТОЙ И ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ»

Семинар № 19 **27.11.1964**

23. Мищенко К.П.

Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДНЫХ И НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ И ТЕМПЕРАТУР»

1965 год

Семинар № 20 **05.01.1965**

24. Zundel G.

Germany

«ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И СТРУКТУРЫ ГИДРАТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ»

Семинар № 21 **12.01.1965**

25. Zundel G.

Germany

«ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ПРИРОДЫ ПРОТОНА В РАСТВОРАХ КИСЛОТ»

Семинар № 22 **26.01.1965**

26. Перельгин И.С., Сафиуллина Н.Р.

Казанский государственный университет

«СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ С МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ИОННЫХ РАСТВОРАХ»

27. Лазарев В.И.

НИИОГАЗ, Москва

«ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТИОНА НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ОН-ИОНА»

Семинар № 23 **13.04.1965**

28. Манк В.В., Матяш И.В., Пиццога В.Г., Торьяник А.И., Ионов В.И., Андерс А.Г.

Физико-технический институт низких температур АН УССР, Харьков

Донецкий государственный университет

«ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ НА СТРУКТУРУ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ»

29. Маленков Г.Г.

Институт физической химии АН СССР

«ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АСПЕКТ СТАБИЛИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ВОДЫ МОЛЕКУЛАМИ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ»

1966 год

Семинар № 24 **22.01.1966**

30. Гуриков Ю.В., Легин Е.К.

Радиевый институт им. В.Г. Хлопина АН СССР, Ленинград

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

Семинар № 25 **19.02.1966**

31. Скрышевский А.Ф., Дорош А.К.

Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко

«СТРУКТУРА НЕКОТОРЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОГРАФИИ»

Семинар № 26 **19.03.1966**

32. Лилич Л.С.

Ленинградский государственный университет

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ИХ СТРУКТУРА»

33. Сырников Ю.П.

Ленинградская лесотехническая академия им. С.М. Кирова

«О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИОНОВ С БЛИЖАЙШИМИ МОЛЕКУЛАМИ ВОДЫ»

Семинар № 27 **16.04.1966**

34. Дракин С.И., Карапетьянц М.Х., Курмалиева Р.Х.

МХТИ им. Д.И. Менделеева

«МОДЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ
ЧИСЕЛ ИОНОВ В РАСТВОРЕ»

35. Дракин С.И., Карапетьянц М.Х., Лантухова А.В.

МХТИ им. Д. И. Менделеева

«КАЖУЩИЕСЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ И МЕТАНОЛЕ,
ИХ СВЯЗЬ СО СТРУКТУРОЙ РАСТВОРА»

Семинар № 28 **28.05.1966**

36. Намиот А.Ю.

*Всесоюзный нефтегазовый научно-исследовательский
институт, г. Москва*

«О ПРИЧИНАХ АНОМАЛЬНОГО
ИЗМЕНЕНИЯ ЭНТРОПИИ ПРИ
РАСТВОРЕНИИ НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ В
ВОДЕ»

37. Литвиненко И.В., Бибик А.П., Ратченко И.В.

Днепропетровский металлургический институт

«О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ
ВЛИЯНИЯ ИОНОВ НА
ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ВОДЫ»

Семинар № 29 **12.11.1966**

38. Кесслер Ю.М.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР

«СТРУКТУРНЫЕ И НЕ КУЛОНОВСКИЕ
ЭФФЕКТЫ В ТЕРМОДИНАМИКЕ В
РАСТВОРАХ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

1967 год

Семинар № 30 **14.02.1967**

39. Соколов Н.Д., Пшеничнов Е.А.

Институт химической физики АН СССР

«ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА
МЕХАНИЗМ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ
РЕАКЦИЙ»

Семинар № 31 **14.03.1967**

40. Ивойлов Г.К., Мазитов Р.К.

Казанский государственный университет

«ВЛИЯНИЕ ДИАМАГНИТНЫХ КАТИОНОВ
НА ВРЕМЕНА ЯДЕРНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
ПРОТОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ВАНАДИЛА»

Семинар № 32 **03.04.1967**

41. Безруков О.Ф.

Научно-исследовательский физический институт ЛГУ

«САМОДИФУЗИЯ В ВОДНЫХ
РАСТВОРАХ АМИНОКИСЛОТ, ПЕПТИДОВ
И БЕЛКОВ»

1968 год

Семинар № 33 **16.01.1968**

42. Александров В.В., Лебедь В.И.

Харьковский государственный университет

«СОПОСТАВЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ
ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК СОЛЬВАТАЦИИ
ИОНОВ В ВОДЕ И НЕВОДНЫХ СРЕДАХ»

Семинар № 34 **27.02.1968**

43. Махайлов В.А., Григорьева Э.Ф.

Институт неорганической химии СО АН СССР

«РАСТВОРИМОСТЬ СУЛЕМЫ В ВОДНО-
СПИРТОВЫХ СМЕСЯХ И ИХ СТРУКТУРА»

Семинар № 35 **25.04.1968**

44. Равдель А.А.

*Ленинградский технологический институт им.
Ленсовета*

«О СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ»

45. Торяник А.И., Кисельник В.В.

Донецкий государственный университет

«ОБ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ
САМОДИФУЗИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 36 **24.12.1968**

46. Немилов С.В.

Государственный оптический институт, Ленинград

«ПРИРОДА ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
НА ОСНОВАНИИ АНАЛИЗА
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ
АКТИВАЦИИ»

1969 год

Семинар № 37 **04.03.1969**

47. Сырников Ю.П.

Ленинградская лесотехническая академия им. С.М. Кирова

«О САМОДИФУЗИИ ВОДЫ»

Семинар № 38 **02.04.1969**

48. Фишер И.З.

Одесский государственный университет

«СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ ВОДЫ С ЕЕ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ»

Семинар № 39 **13.05.1969**

49. Якимов М.А.

Ленинградский государственный университет

«РАЗРУШЕНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ – ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ТРОЙНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМАХ»

Семинар № 40 **30.09.1969**

50. Чекалин Н.В., Шахпаронов М.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«О СТРУКТУРЕ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ МЕТИЛОВОГО И ПРОПИЛОВОГО СПИРТОВ И АЦЕТОНА ПО ДАННЫМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ»

Семинар № 41 **октябрь-ноябрь 1969**

51. Юхневич Г.В., Шелюхаев Б.П.

Институт геохимии и аналитической химии АН СССР

«ВОЗМОЖНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ В ПРИМЕНЕНИИ К ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ ВОДЫ»

1970 год

Семинар № 42 **18.03.1970**

52. Егоров В.М.

Институт кристаллографии АН СССР

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И АММОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ»

53. Икорникова Н.Ю., Васильчикова И.В., Антошин А.В.

Институт кристаллографии АН СССР

«РАСТВОРИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ, ЦЕЗИЯ И АММОНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ»

Семинар № 43 **09.04.1970**

54. Зацепина Г.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«ФИЗИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ВОДЫ, КАК СЛЕДСТВИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ Н₂O. МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ ИОНОВ ГИДРАКСИЛА И ГИДРОКСОНИЯ ВО ЛЬДУ И В ВОДЕ»

Семинар № 44 **28.04.1970**

55. Классен В.И.

Института горного дела АН СССР

«НЕКОТОРЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗМЕНЕНИИ СВОЙСТВ ВОДЫ ПОСЛЕ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ»

Семинар № 45 **15.09.1970**

56. Загорец П.А., Орлов В.В., Ермаков В.И.

Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева

«ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДАМИ ЭПР И ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ»

Семинар № 46 **03.11.1970**

57. Рабинович В.А.

Всесоюзный научно-исследовательский институт метрологической службы, Москва

«РЕАЛЬНАЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ОТДЕЛЬНЫХ ИОНОВ: ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ»

1971 год

Семинар № 47 **26.01.1971**

58. Ергин Ю.В., Кострова Л.И.

Башкирский государственный университет

«ИССЛЕДОВАНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ МАГНЕТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ»

Семинар № 48 **23.02.1971**

59. Матяш И.В.

Физико-технический институт низких температур АН УССР, Харьков

«МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 49 **16.06.1971**

60. Яшкичев В.И.

ИОНХ АН СССР«МОДЕЛЬ КОЛЛЕКТИВНОГО ДВИЖЕНИЯ
МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ВОДЕ»**Семинар № 50** 12.10.1971

61. Пенкина Н.В.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета«О ВЯЗКОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

1972 год

Семинар № 51 18.01.1972

62. Торяник А.И., Кисельник В.В., Торяник В.М.

Донецкий государственный университет«ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
НА ЯДЕРНО-МАГНИТНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ
И САМОДИФФУЗИЮ В ЧИСТОЙ ВОДЕ»**Семинар № 52** 11.04.1972

63. Хрипун М.К., Воронович А.Н., Лилич А.С.

Ленинградский государственный университет

«ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ»

Семинар № 53 25.04.1972

64. Фишкис М.Я., Соболева Т.Е.

*Всесоюзный научно-исследовательский институт
источников тока, Москва*«РЕНТГЕНОЛОГИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ KI И LiI»

65. Терехова Д.С.

Днепропетровский металлургический институт«ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕЙ
ГИДРАТАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
НЕКОТОРЫХ ГАЛОГЕНИДОВ»**Семинар № 54** 16.05.1972

66. Колокольцов В.Б.

*Радиевый институт им. В.Г. Хлопина АН СССР,
Ленинград*«ВЛИЯНИЕ МНОГОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ
НА ЯДЕРНО-МАГНИТНУЮ РЕЛАКСАЦИЮ
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

67. Маленков Г.Г., Саркисов Г.Н.

Институт физической химии АН СССР«ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ВОДЫ МЕТОДОМ МОНТЕ-
КАРЛО»**Семинар № 55** 28.11.1972

68. Гуриков Ю.В.

*Агрофизический научно-исследовательский институт
ВАСХНИЛ, Ленинград*«ЭФФЕКТИВНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
ИОНОВ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СРЕДЕ»**Семинар № 56** 19.12.1972

69. Крумгальз Б.С., Кудрявцева И.В., Мищенко К.П.

*Ленинградский технологический институт целлюлозно-
бумажной промышленности*«О СПЕЦИФИЧЕСКОЙ ГИДРАТАЦИИ
СЛОЖНЫХ ИОНОВ В РАСТВОРАХ
ТЕТРААЛКИЛАММОНИВЫХ СОЛЕЙ»

1973 год

Семинар № 57 26.09.1973

70. Лапшин В.А., Эннан А.А.

Одесский государственный университет«О ВЗАИМОСВЯЗИ
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК БИНАРНЫХ СИСТЕМ
1-1 ЭЛЕКТРОЛИТОВ»**Семинар № 58** 31.10.1973

71. Доганадзе Р.Р., Корнышев А.А.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР«УЧЕТ СТРУКТУРЫ ПОЛЯРНОГО
РАСТВОРИТЕЛЯ В ТЕОРИИ ИОННОЙ
СОЛЬВАТАЦИИ»

1974 год

Семинар № 59 12.03.197472. Вишневецкая Г.П., Гумеров Ф.М., Козырев
Б.М., Каримова А.Ф.*Казанский физико-технический институт*«ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ Mn^{2+} и Fe^{3+} МЕТОДАМИ
РАДИОСПЕКТРОСКОПИИ»**Семинар № 60** 23.04.1974

73. Варгафтик М.Н., Кацман Л.А., Сыркин Я.К.

ИОНХ АН СССР«КИНЕТИКА БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ
ПРОТОНИРОВАНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ
 O^- и N^- ОСНОВАНИЙ В ВОДЕ»**Семинар № 61** 29.10.1974

74. Мишустин А.И., Кесслер Ю.М.
Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР
«РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕР ИОНОВ Li⁷ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ ЛИТИЯ»
Семинар № 62 **26.11.1974**
75. Пинскер Г.Э.
ИОНХ АН СССР
«ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЖИДКОСТИ»
1975 год
Семинар № 63 **04.02.1975**
76. Малюк Н.Г., Торяник А.И.
Донецкий государственный университет
«САМОДИФФУЗИЯ МОЛЕКУЛ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ»
Семинар № 64 **11.03.1975**
77. Гайдук В.И., Кудряшова В.А., Хургин Ю.И.
Института радиотехники и электроники АН СССР
«ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ МИЛЛИМЕТРОВОЙ СПЕКТРОСКОПИИ»
Семинар № 65 **04.05.1975**
78. Лященко А.К.
ИОНХ АН СССР
«СВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАСТВОРИМОСТИ ЭЛЕКТРОЛИТА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ»
1976 год
Семинар № 66 **10.02.1976**
79. Иванов В.И.
Институт молекулярной биологии АН СССР
«ДНК КАК ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ»
Семинар № 68 **18.05.1976**
80. Бондаренко Г.В., Горбатый Ю.Е.
Институт экспериментальной минералогии АН СССР
«КОЛЕБАТЕЛЬНО-ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ВОДЫ, ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ»
Семинар № 69 **19.05.1976**
81. Наберухин Ю.И.
Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, г. Новосибирск
«ОСНОВНЫЕ МОДЕЛИ ПОСТРОЕНИЯ СТРУКТУРЫ ВОДЫ»
Семинар № 70 **15.06.1976**
82. Анисимов М.А.
Московский институт нефтехимической и газовой промышленности
«КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ»
Семинар № 71 **02.09.1976**
83. Luck W.
Германи
«СПЕКТРАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»
Семинар № 72 **26.10.1976**
84. Андреева Т.А.
Ростов на Дону
«РАСТВОРИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ВОДЕ И ПРОЦЕСС КЛАСТЕРООБРАЗОВАНИЯ»
1977 год
Семинар № 73 **20.12.1977**
85. Дядин Ю.А.
Институт неорганической химии СО АН СССР, Новосибирск
«О КЛАТРАТНЫХ ГИДРАТАХ»
1978 год
Семинар № 74 **17.01.1978**
86. Маленков Г.Г.
Институт физической химии АН СССР
«О МАШИННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ЖИДКОЙ ВОДЫ»
Семинар № 75 **06.02.1978**
87. Дорош А.К.
Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко
«СТРОЕНИЕ НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПО РЕНТГЕНОВСКИМ ДАННЫМ»
Семинар № 76 **07.02.1978**

88. Корсунский В.И., Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, г. Новосибирск

«МИКРОГЕТЕРОГЕННОЕ СТРОЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ДИФРАКЦИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ»

Семинар № 77 28.03.1978

89. Железный Б.В.

Институт физической химии АН СССР

«ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ ВБЛИЗИ ТВЕРДЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ»

Семинар № 78 24.10.1978

90. Шахпаронов М.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«О МЕХАНИЗМАХ БЫСТРЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ТЕПЛОВОМ ДВИЖЕНИИ В ЖИДКИХ СИСТЕМАХ, СОСТОЯЩИХ ИЗ СПИРТОВ, РОН»

Семинар № 79 14.11.1978

91. Намиот А.Ю.

Всесоюзный нефтегазовый научно-исследовательский институт, г. Москва

«ВЗАИМНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ И НЕПОЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 300-400°С»

Семинар № 80 12.12.1978

92. Догондзе Р.Р., Марсагашвили Т.А.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР

«КВАНТОВАЯ ТЕОРИЯ СОЛЬВАТАЦИИ МНОГОАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ»

1979 год

Семинар № 81 23.01.1979

93. Долгонос Б.М.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЖИДКОСТЯХ ПРИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ»

Семинар № 82 06.02.1979

94. Шахпаронов М.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«ПРОБЛЕМЫ ТЕОРИИ ВЯЗКОСТЕЙ»

Семинар № 83 20.03.1979

95. Карцев В.Н., Забелин В.А.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

«О СВЯЗИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ ЖИДКОСТЕЙ С ЭНЕРГИЕЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ»

96. Казин И.В., Дашевский В.Г., Каганюк В.С.

Институт элементоорганических соединений АН СССР

«О СОЛЬВАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДЕ»

Семинар № 84 10.04.1979

97. Гайдук В.И., Калмыков Ю.П.

Института радиотехники и электроники АН СССР

«ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ ОГРАНИЧЕННЫХ РОТАТОРОВ «МОР» К ОПИСАНИЮ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДИСПЕРСИИ ПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 85 17.06.1979

98. Чижики В.И.

Ленинградский государственный университет

«ИЗУЧЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ МЕТОДОМ ЯДЕРНО-МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ»

Семинар № 86 29.05.1979

99. Чернова Р.К.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

«ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ В СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

100. Рязанов М.А.

Сыктывкарский государственный университет

«СТРУКТУРА ВОДЫ И ПРОБЛЕМЫ ИЗУЧЕНИЯ АССОЦИАЦИЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

1980 год

Семинар № 87 **29.01.1980**

101. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, г. Новосибирск

«НОВЫЕ АРГУМЕНТЫ В ПОЛЬЗУ КONTИНУАЛЬНОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ»

Семинар № 88 **11.03.1980**

102. Гуриков Ю.В.

Агрофизический научно-исследовательский институт ВАСХНИЛ, Ленинград

«О СТРУКТУРЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

Семинар № 89 **23.09.1980**

103. Маленков Г.Г., Дьяконова Л.П.

Институт физической химии АН СССР

«ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ Na^+ И K^+ МЕТОДОМ МОНТЕ КАРЛО»

Семинар № 90 **23.12.1980**

104. Корнышев А.А.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР

«МЕЖИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛЯРНЫХ СРЕДАХ»

1981 год

Семинар № 91 **03.02.1981**

105. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск

«РОЛЬ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ, ГИДРОФОБНЫХ И ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 92 **03.03.1981**

106. Маломуж Н.П., Трояновский В.С.

Одесский государственный университет

«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВКЛАДЫ В ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ»

Семинар № 93 **20.06.1981**

107. Лященко А.К., Лилеев А.С.

ИОНХ АН СССР

«СТРУКТУРА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 94 **09.06.1981**

108. Мартынов Г.А.

Институт физической химии АН СССР
«О СОВРЕМЕННОМ СОСТОЯНИИ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 95 **24.11.1981**

109. Мазитов Р.К.

ИОНХ АН СССР

«ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ КВАДРУПОЛЬНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ ЯДЕР ИОНОВ В РАСТВОРАХ»

Семинар № 96 **15.12.1981**

110. Якуб Е.С.

Одесский государственный университет

«СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАГИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ»

1982 год

Семинар № 97 **26.01.1982**

111. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск

«I И V СТРУКТУРЫ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ВОДЫ»

Семинар № 98 **16.03.1982**

112. Фабелинский И.А.

Физический институт им. П.Н. Лебедева АН СССР

«СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛЯРНОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА»

Семинар № 99 **27.04.1982**

113. Горбатый Ю.Е., Демьянец Ю.В.

Институт экспериментальной минералогии АН СССР, Черногоровка

«ФУНКЦИЯ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПЛОТНОСТИ В ВОДЕ ПРИ ДАВЛЕНИИ 1000 БАРР И ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 25-500°С»

Семинар № 100 **22-23.11.1982**

СОТОЕ ЗАСЕДАНИЕ ВСЕСОЮЗНОГО СЕМИНАРА ПО ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

114. Родникова М.Н.

ИОНХ АН СССР

«ТРЕБОВАНИЯ К ДОКЛАДЧИКАМ: ПРОФЕССИОНАЛИЗМ, СОВРЕМЕННЫЙ УРОВЕНЬ ДОКЛАДЫВАЕМОЙ ПРОБЛЕМЫ, ДОХОДИВОСТЬ ИЗЛОЖЕНИЯ; ТРЕБОВАНИЯ К ОРГАНИЗАТОРАМ: ДРУЖЕСТВЕННОЕ ОТНОШЕНИЕ К ДИСКУССИЯМ»



115. Сырников Ю.П.

Ленинградская лесотехническая академия им. С.М. Кирова

«СОВРЕМЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ТЕПЛОВОМ ДВИЖЕНИИ В ЖИДКОСТИ И ПОНЯТИЕ О ПОЛОЖИТЕЛЬНОЙ И ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ГИДРАТАЦИИ»

Выступления: Яшкичев В.И. *ИОНХ АН СССР*; Мишустин А.И. *Московский институт химического машиностроения*

116. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск

«ПРОБЛЕМЫ ПОСТРОЕНИЯ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ МОДЕЛИ СТРОЕНИЯ ВОДЫ»

Выступления: Маленков Г.Г. *Институт физической химии АН СССР*; Лященко А.К. *ИОНХ АН СССР*; Юхневич Г.В. *ИОНХ АН СССР*

117. Гуриков Ю.В.

Агрофизический научно-исследовательский институт ВАСХНИЛ, Ленинград

«О СЛЬВОЭФФЕКТАХ В РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Выступления: Кесслер Ю.М. *Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР*; Наберухин Ю.И. *Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск*

118. Крестов Г.А.

Ивановский химико-технологический институт
«ТЕРМОДИНАМИКА И СТРОЕНИЕ РАСТВОРОВ»

Выступления: Александров В.В. *Харьковский государственный университет*; Абросимов В.К., Афанасьев В.Н. *Ивановский химико-технологический институт*

Семинар № 101

28.12.1982

119. Мишустин А.И.

Московский институт химического машиностроения
«МЕХАНИЗМ СОЛЬВАТАЦИИ КАТИОНОВ В ЧИСТЫХ И СМЕШАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ»

1983 год

Семинар № 102

17.05.1983

120. Намиот А.Ю., Олейник П.М.

Всесоюзный нефтегазовый научно-исследовательский институт, г. Москва

«ПРИМЕНИМОСТЬ ЗАКОНА ГЕНРИ К РАСТВОРАМ НЕПОЛЯРНЫХ ГАЗОВ В ВОДЕ»

Семинар № 103

22.06.1983

121. Квливидзе В.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯМР К ИССЛЕДОВАНИЮ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ»

1984 год

Семинар № 104 24.01.1984

122. Авдиев Е.Г., Боголюбов Г.М.
Научно-исследовательский физический институт ЛГУ
 «ОБРАЗОВАНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ КЛАСТЕРОВ В ВОДЕ (H^+ , H_2O)_n»

Семинар № 105 28.02.1984

123. Иванов Е.Н.
Московский институт электроники
 «НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОВРЕМЕННОЙ ТЕОРИИ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ»
 124. Валиев К.А.

Институт общей физики АН СССР
 «КАРТИНА ТЕПЛОвого ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ МАСШТАБА ВРЕМЕНИ»

Семинар № 106 27.03.1984

125. Либрович Н.Б.
Институт химической физики АН СССР
 «СОЛЬВАТАЦИЯ H^+ И OH^- В РАСТВОРАХ. ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ»

Семинар № 107 09.10.1984

126. Дараган В.А.
Институт химической физики АН СССР
 «ИЗУЧЕНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ»

Семинар № 108 13.11.1984

127. Торьяник А.И.
Донецкий государственный университет
 «САМОДИФФУЗИЯ В ВОДЕ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ»

Семинар № 109 18.12.1984

128. Маломуж Н.П., Пелипенко С.Б., Фишер И.З.
Одесский государственный университет
 «НЕГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ ТЕПЛОВЫЕ ФЛУКТУАЦИИ В ЖИДКОСТЯХ»

1985 год

Семинар № 110 19.02.1985

129. Айтьян С.Х.
Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР
 «МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА, КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ПОДВИЖНОСТИ ЧАСТИЦ В ЖИДКОСТИ»

Семинар № 111 09.04.1985

130. Зацепина Г.Н.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
 «МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОСНОВЫ

ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДЫ»

Семинар № 112 29.05.1985

131. Рязанов М.А.
Сыктывкарский государственный университет

Семинар № 113 08.10.1985

132. Geiger A.
Germany
 «СТРУКТУРА СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ»

Семинар № 114 09.10.1985

133. Geiger A.
Germany
 «ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ И ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИИ МЕТОДОМ МД»

Семинар № 115 10.12.1985

134. Гривцов А.Г.
Институт физической химии АН СССР
 «МЕТОДЫ МД ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ В ЖИДКОСТЯХ»

1986 год

Семинар № 116 11.03.1986

135. Новиков А.Г.
Институт атомной энергетики, Обнинск
 «ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОДИФФУЗИИ В ВОДЕ МЕТОДОМ КВАЗИУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ ХОЛОДНЫХ НЕЙТРОНОВ»

Семинар № 117 18.03.1986

140. Дорош А.К., Иваницкий П.Г., Кротенко В.Т., Костюченко А.Ю., Булавин Л.А.
Киевский государственный университет им. Т.Г. Шевченко

«ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ 1, 1 - ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 118 27.05.1986

141. Фельдман Ю.Д.
Институт биологии. Казанский филиал АН СССР
 «ВРЕМЕННАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДВИЖЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ»

Семинар № 119 03.06.1986

142. Любимов Ю.А., Набоков О.Я.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«ИЗУЧЕНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ВОДЫ»**Семинар № 120** 25.11.1986

143. Корнышев А.А.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина АН СССР«ЭЛЕКТРОСТАТИКА СРЕД С
ПРОСТРАНСТВЕННОЙ ДИСПЕРСИЕЙ»**Семинар № 121** 23.12.1986

144. Маргынов Г.А., Саркисов Г.Н.

Институт физической химии АН СССР

«ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА»

1987 год

Семинар № 122 02-03.02.1987**ГИДРОФОБНАЯ ГИДРАТАЦИЯ И
ГИДРОФОБНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ**

145. Кеслер Ю.И.

*Институт химии неводных растворов АН СССР, г.**Иваново*«СОЛЬВОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ. ФАКТЫ И
СОМНЕНИЯ»

146. Зацепина Г.Н.

*Московский государственный университет им. М.В.**Ломоносова*«ГИДРОФОБНАЯ ГИДРАТАЦИЯ И
СТРУКТУРА ВОДЫ»

147. Наберухин Ю.И.

*Институт химической кинетики и горения СО АН**СССР, Новосибирск*«СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ
ГИДРАТАЦИИ»

148. Родникова М.Н.

ИОНХ АН СССР«ОЦЕНКА ПОДВИЖНОСТИ
РАСТВОРИТЕЛЯ ВБЛИЗИ БОЛЬШИХ
ОДНОЗАРЯДНЫХ ИОНОВ»

150. Маленков Г.Г.

Институт физической химии АН СССР«ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОФОБНОЙ
ГИДРАТАЦИИ И ГИДРОФОБНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТОДАМИ
МАШИННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ»

151. Лященко А.К.

ИОНХ АН СССР«СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ВОДЫ
В РАСТВОРАХ С ГИДРОФИЛЬНОЙ И
ГИДРОФОБНОЙ ГИДРАТАЦИЕЙ»

152. Анисимов М.А.

*Московский институт нефтехимической и газовой**промышленности им. П.М. Губкина*«СТРУКТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В
РАСТВОРАХ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ»

153. Заславский Б.Ю.

Институт элементоорганических соединений АН СССР«ОБРАЗОВАНИЕ ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМ
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ»

153. Харакоз Д.П.

Институт биологической физики АН СССР, Пущино«СОСТОЯНИЕ ВОДЫ ВБЛИЗИ АТОМНЫХ
ГРУПП БИОЛОГИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ»

154. Абатуров Л.В.

Институт молекулярной биологии АН СССР«ГИДРОФОБНЫЕ И ПОЛЯРНЫЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОРГАНИЗАЦИИ
И СТАБИЛИЗАЦИИ НАТИВНЫХ
ГЛОБУЛЯРНЫХ БЕЛКОВ»

155. Букин В.А.

Институт биологической физики АН СССР, Пущино

«ГИДРАТАЦИЯ ДНК»

156. Шахнович Е.А.

Институт белка АН СССР, Пущино

157. Наберухин Ю.И.

*Институт химической кинетики и горения СО АН
СССР, Новосибирск*«ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ.
ФАКТЫ И ОБОБЩЕНИЯ»**Семинар № 123** 27.10.1987

158. Сперкач В.С.

*Киевский государственный университет им. Т.Г.**Шевченко*«АКУСТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ЖИДКИХ СИСТЕМ»**Семинар № 124** 24.11.1987

159. Соловьев В.А.

Ленинградский государственный университет«О МОЛЕКУЛЯРНОМ МЕХАНИЗМЕ
ОБЪЕМНОЙ И СДВИГОВОЙ ВЯЗКОСТИ В
АССОЦИИРОВАННЫХ ЖИДКОСТЯХ»**Семинар № 125** 08.12.1987

160. Гуриков Ю.В.

*Агрофизический научно-исследовательский институт**ВАСХНИИ, Ленинград*«МЕТОД ЭФФЕКТИВНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТЕОРИИ
РАСТВОРОВ»

1988 год

Семинар № 126 16.02.1988

161. Мелихов И.В.

Наши гости

prof. J.Barthel (Regensburg, Germany)

prof.C.A Angell (USA)

prof. A.Geiger (Germany)

prof. Lucjan Sobczyk (Polska)

prof. J.B.Gill (UK)

prof. G. Somsen (Netherlands)

prof. Y.Marcus (Israel)

prof. L.H. Huyskens (Belgium)

prof. W.Luck (Germany)

prof. H.G. Hertz (Germany)

prof. Z.Кęcki (Polska)

prof. Yu.Feldman (Israel)

prof. Joanna Sadlej (Polska)

prof. Arieh Ben-Naim (Israel)

prof. A. Kornyshev (Imperial College London)



J.Barthel



H.G. Hertz



A.Geiger



C.A Angell



Z. Кęcki и его лаборатория



Arieh Ben-Naim



L.Sobczyk



Y.Marcus



A. Kornyshev



J. Sadlej



Yu.Feldman

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

«ЯВЛЕНИЯ В ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРАХ»

Семинар № 127

01.03.1988

162. Привалов П.А.

Институт белка АН СССР, Пущино

«СТАБИЛЬНОСТЬ БЕЛКА И ГИДРОФОБНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ»

Семинар № 128

19.04.1988

163. Чураев Н.В.

Институт физической химии АН СССР

«СВОЙСТВА ВОДНЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ТОНКИХ СЛОЯХ»

Семинар № 129

18.05.1988

164. Gill J.B.

United Kingdom

«ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЧАСТИЦ В РАСТВОРЕ: ИОННЫЕ ПАРЫ И КОМПЛЕКСЫ В ЖИДКОМ АММИАКЕ»

Семинар № 130

24.05.1988

165. Наберухин Ю.И., Медведев Н.Н., Волошин В.П.

Институт химической кинетики и горения СО АН СССР, Новосибирск

«СТРОЕНИЕ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ. ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ»

Семинар № 131

10.10.1988

166. Barthel J.

Germany

«ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ОТ БЕСКОНЕЧНОГО РАЗВЕДЕНИЯ ДО НАСЫЩЕНИЯ»

Семинар № 132

01.11.1988

167. Гайдук В.И., Новскова Т.А.

Института радиотехники и электроники АН СССР

«ОРИЕНТАЦИОННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И ЕЕ ПРОЯВЛЕНИЕ В ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЕКТРАХ ВОДЫ И ВОДНЫХ СИСТЕМ»

1989 год

Семинар № 133

17.01.1989

168. Гордеев Г.П., Лебедев В.Т.

Ленинградский институт ядерной физики им. Б.П.

Константинова АН СССР

«НЕЙТРОННОЕ СПИН-ЭХО:

МЕТОД И ЕГО ПРИЛОЖЕНИЕ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ»

Семинар № 134 28.02.1989
170. Новиков А.Г.

Институт атомной энергетики, Обнинск
«ОБОБЩЕННЫЙ СПЕКТР ЧАСТОТ
И МИКРОДИНАМИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОТОНА МОЛЕКУЛ
ВОДЫ»

Семинар № 135 04.04.1989
171. Горбунов Б.З.

*Институт химической кинетики и горения СО АН
СССР, Новосибирск*
«ГЕТЕРОГЕННАЯ НУКЛЕАЦИЯ
ЛЕДЯНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ МАЛЫХ
ОТКЛОНЕНИЯХ ОТ РАВНОВЕСИЯ.
ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ»

Семинар № 136 15.06.1989
172. Somsen G.

Nederland
«ГИДРОФОБНЫЕ ЭФФЕКТЫ»

Семинар № 137 22.06.1989
173. Huyskens L.H.

Belgium
«ПРЕДСКАЗАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ
КРИСТАЛЛОВ И ПОЛИМЕРОВ В
РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ»

Семинар № 138 29-30.06.1989
174. Angell C.A.

United States of America
«ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА И МЕТАФИЗИКА
ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И
СТЕКЛОЛ (ОСОБО В СЛУЧАЕ ВОДЫ)»

175. Angell C.A.
United States of America

«МОЛЕКУЛЯРНОДИНАМИЧЕСКОЕ
ИЗУЧЕНИЕ ЖИДКИХ СИЛИКАТОВ»

Семинар № 139 05.12.1989
176. Бандура А.В., Виноградова Г.Б., Новоселов Н.П.

*Ленинградский технологический институт
холодильной промышленности*
«О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ПРИ
МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ
СМЕШАННЫЙ РАСТВОРИТЕЛЬ-ИОН »
177. Бушуев Ю.Г.

Ивановский химико-технологический институт
«НЕКОТОРЫЕ МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ
ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ

ЖИДКОСТЕЙ. ТЕОРИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТ»

1990 год

Семинар № 140 06.02.1990
178. Маленков Г.Г.

Институт физической химии АН СССР
«ВОДА В МАШИНЕ: ВОПРОСЫ И
ОТВЕТЫ»

Семинар № 141 10.04.1990
179. Наберухин Ю.И., Волошин В.П.

*Институт химической кинетики и горения СО АН
СССР, Новосибирск*
«АНАЛИЗ ПУСТОГО МЕЖАТОМНОГО
ПРОСТРАНСТВА, КАК СПОСОБ
ОПИСАНИЯ КОМПЬЮТЕРНЫХ
МОДЕЛЕЙ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 142 20.12.1990
180. Мартынов Г.А., Виноградова О.И.

Институт физической химии АН СССР
«ОБОБЩЕННОЕ ВИРИАЛЬНОЕ
УРАВНЕНИЕ И УНИВЕРСАЛЬНОЕ
УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ»

Семинар № 143 18.12.1990
181. Бульенков Н.А.

Институт физической химии АН СССР
«РЕГУЛЯРНЫЕ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ
СТРУКТУРЫ: КВАЗИКРИСТАЛЛЫ,
КРИСТАЛЛОИДЫ, ФРАКТАЛЫ
(СВЯЗАННАЯ ВОДА, АЭРОГЕЛИ,
АМОРФНЫЕ КРЕМНИЙ, МЫШЬЯК,
КРЕМНЕЗЕМ)»

1991 год

Семинар № 144 14.03.1991
**ПАМЯТИ А.Г. ГРИВЦОВА «МЕТОДЫ
ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА»**

182. Шноль Э.Э., *Институт прикладной
математики РАН, Пущино*
Балабаев Н.К., *Институт математических проблем
биологии РАН, Пущино*

Воронцов-Вельяминов П.Н., *Санкт-Петербургский
государственный университет*

Захаров А.П., *Институт физической химии РАН*
чл.-корр. Хохлов А.Р., *Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова*

Ильяшевич А.М., *Санкт-Петербургский
государственный университет*

Grosberg A., *United States of America*

Франк-Каменецкий М.Д., *Институт молекулярной
генетики РАН*

Хазин М.А., *Институт физической химии РАН*
Семинар № 145 **28.05.1991**

183. ¹Медведев Н.Н., ²Geiger A., ¹Наберухин Ю.И.
¹Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск

²Германи

«ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ ВОДЫ ПРИ ПОМОЩИ МНОГОГРАННИКОВ ВОРОНОГО»

Семинар № 146 **15.10.1991**

184. Останевич Ю.М.

Объединенный институт ядерных исследований, Дубна

«МЕТОД МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ. МАЛОУГЛОВОЕ РАССЕЯНИЕ РАСТВОРОВ ТММ»

1992 год

Семинар № 147 **21.04.1992**

185. Marcus Y.

Israel

«СЕЛЕКТИВНАЯ СОЛЬВАТАЦИЯ ИОНОВ»

1993 год

Семинар № 148 **26.01.1993**

186. Карцев В.Н., Цепулин В.В.

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

«РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ДВУХ КОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ»

Семинар № 149 **02.03.1993**

187. Бульенков Н.А.

Институт физической химии РАН

«ВОЗМОЖНОСТИ ДЕТЕРМИНИРОВАННОЙ ЭВОЛЮЦИИ ЖИВОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ФРАКТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ»

Семинар № 150 **02.04.1993**

188. Гайдук В.И., Новскова Т.А.

Института радиотехники и электроники РАН

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ МОДЕЛЬ ОРИЕНТАЦИОННОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ЖИДКОЙ ВОДЕ»

189. ¹Лященко А.К., ²Новскова Т.А., ¹Лилеев А.С., ¹Засецкий А.Ю., ²Гайдук В.И.

¹ИОНХ РАН

²Института радиотехники и электроники РАН

«ВРАЩАТЕЛЬНЫЕ ДВИЖЕНИЯ ВОДЫ В ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧКАХ»

Семинар № 151 **07.12.1993**

190. Сумм Б.Д.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«СЕТОЧНАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 152 **21.12.1993**

191. Харакоз Д.П.

Институт биологической физики РАН, Пущино

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ АКУСТИКА В ИССЛЕДОВАНИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ БИОЛОГИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

1994 год

Семинар № 153 **01.03.1994**

192. Хургин Ю.И.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

«АБСОРБЦИОННАЯ МИЛЛИМЕТРОВАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ»

Семинар № 154 **11-12.04.1994**

ПАМЯТИ А.Г. ГРИВЦОВА

193. Geiger A.

Германи

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТРУКТУРА СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ И ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

194. Балабаев Н.К.

Институт математических проблем биологии РАН, Пущино

«МОДЕЛИРОВАНИЕ МД ПОЛИМЕРОВ»

195. Бродская Е.Н.

Санкт-Петербургский государственный университет

«ИССЛЕДОВАНИЕ СПОНТАННОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ МЕТОДОВ МД ДЛЯ РАЗНЫХ МОДЕЛЕЙ ВОДЫ»

196. Мазо М.А.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

«МД МОДЕЛИРОВАНИЕ СТЕКЛОВАНИЯ И СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДВУМЕРНОЙ ЛЕННАРД-ДЖОНСОВОЙ СИСТЕМЫ»

197. Василевская В.В., Халатур П.Г., Хохлов А.Р.

Институт элементоорганических соединений им.

А.Н. Несмеянова РАН

Тверской государственный университет

«МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОДОМЕННЫХ

СТРУКТУР В ТЕРМИЧЕСКИХ СМЕСЯХ
ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ
ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ»

Семинар № 155 14.06.1994

198. Кусалик П.

Canada

«КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ.
СТРУКТУРА, ДИНАМИКА И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»

199. Свищев И.

Canada

«НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВОДА
И АМОРФНЫЙ ЛЕД. ПОСЛЕДНИЕ
НОВОСТИ»

Семинар № 156 29.11.1994

200. Лобышев В.И.

*Московский государственный университет им. М.В.
Ломоносова*

«СОБСТВЕННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
ВОДЫ»

1995 год

Семинар № 157 17.01.1995

201. Калининцев А.Г.

*Институт экспериментальной минералогии РАН,
Черноголовка*

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДЫ ПО ДАННЫМ КОМПЬЮТЕРНЫХ
ЭКСПЕРИМЕНТОВ»

Семинар № 158 23.05.1995

202. Соколов Н.Д.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

«ОСНОВНЫЕ АСПЕКТЫ ТЕОРИИ
ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ»

Семинар № 159 06.06.1995

203. Гольдштейн И.П., Федотов А.Н.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«РОЛЬ СРЕДЫ В ДОНОРНО-
АКЦЕПТОРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ
МОЛЕКУЛ»

Семинар № 160 21.11.1995

ПАМЯТИ И.З. ФИШЕРА

204. Маломуж Н.П.

*Одесский национальный университет им. П.П.
Мечникова, Одесса, Украина*

«О ЖИЗНИ И ДЕЯТЕЛЬНОСТИ
ПРОФЕССОРА И.З.ФИШЕРА»

205. Фабелинский И.А.

Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН

«О МОЛЕКУЛЯРНОЙ ВЯЗКОСТИ»

205. Мартынов Г.А., Вомпе А.Г.

Институт физической химии РАН

«ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ПЕРВОГО РОДА»

1996 год

Семинар № 161 30.01.1996

207. ¹Галис А.А., ²Тыгик Д.А.

*¹Всероссийский научно-исследовательский институт
синтеза минерального сырья, г.Александров*

²Институт физической химии РАН

«ПОЛИМОДУЛЬНАЯ СТРУКТУРА
АМОРФНОГО ЛЬДА И ВОЗМОЖНЫЙ
МЕХАНИЗМ ЕЕ СТАБИЛИЗАЦИИ»

Семинар № 162 26.03.1996

208. Наберухин Ю.И.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск*

«СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДОРОДНОЙ
СВЯЗИ»

209. Юхневич Г.В.

ИОНХ РАН

«КООПЕРАТИВНОСТЬ ВОДОРОДНОЙ
СВЯЗИ»

Семинар № 163 27.03.1996

210. Маленков Г.Г.

Институт физической химии РАН

«КРИТЕРИИ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ»

Семинар № 164 11.06.1996

211. Корнышев А.А.

Germany

«НЕЛОКАЛЬНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ
ФУНКЦИЯ ВОДЫ. ЗАВИСИМОСТЬ ОТ
ЧАСТОТЫ «ВОЛНОВОГО ВЕКТОРА»»

1997 год

Семинар № 165 11.02.1997

212. Дембовский С.А.

ИОНХ РАН

«АНТИСИММЕТРИЯ ЖИДКОСТИ»

Семинар № 166 07.04.1997

ПАМЯТИ А.Г. ГРИВЦОВА

213. Лемак А.С., Балабаев Н.К.

*Институт математических проблем биологии РАН,
Пуццино*

«ВЛИЯНИЕ СТЕНКИ НА ПОВЕДЕНИЕ
ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ В СДВИГОВОМ
ПОТОКЕ»

214. Халатур П.Г.

Тверской государственной университет

«МАКСИМАЛЬНО
ДЕСКРЕТИЗИРОВАННАЯ (РЕШЕТОЧНАЯ)
МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА ДЛЯ
ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
ПОЛИМЕРОВ»

Семинар № 167 **20.05.1997**

215. Саркисов Г.Н.

*Институт теоретической и экспериментальной
биофизики РАН, г. Пуццино*

«НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ
ПРИБЛИЖЕННОЙ ТЕОРИИ
ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 168 **27.05.1997**

216. Наберухин Ю.И., Лучников В.А.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск*

«АНАЛИЗ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ
КОЛЕБАНИЙ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ
СТРУКТУРНОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ
В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ
АМОРФНОГО ВЕЩЕСТВА»

Семинар № 169 **10.06.1997**

217. Мартынов Г.А.

Институт физической химии РАН

«СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И
ТЕРМОДИНАМИКА»

Семинар № 170 **10.10.1997**

218. Фиалков Ю.Я.

Киевский политехнический институт

«РАСЧЕТ ИСТИННОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ
ХИМИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В
РАСТВОРАХ»

1998 год

Семинар № 171 **13.01.1998**

219.¹Корнышев А.А., ²Лейкин С.

¹Germany, ²United States of America

«ЗАКОНЫ СИММЕТРИИ ДЛЯ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПИРАЛЬНЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ»

Семинар № 172 **10.02.1998**

220. Мартынов Г.А.

Институт физической химии РАН

«ПРОБЛЕМА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ
ПЕРВОГО РОДА В СТАТИСТИЧЕСКОЙ
МЕХАНИКЕ»

Семинар № 173 **31.03.1998**

221. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск

«СТРУКТУРНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ
И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД ПОТЕРИ
СПЛОШНОСТИ В КОМПЬЮТЕРНОЙ
МОДЕЛИ АРГОНА И ВОДЫ»

Семинар № 174 **23.06.1998**

222. Кирш Ю.Э.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«ПОЛИ-N-ВИНИЛКАПРОЛАКТАМ-
ГИДРАТНЫЙ КОМПЛЕКС КАК
МОДЕЛЬНЫЙ ДЕТЕКТОР СТРУКТУРНЫХ
ПРЕВРАЩЕНИЙ И ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ»

Семинар № 175 **08.07.1998**

223. Heisenger K.

Germany

«СТРУКТУРА И ДИНАМИКА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ВБЛИЗИ
МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ ПОВЕРХНОСТИ»

Семинар № 176 **27-28.10.1998**

**СОВМЕСТНО С СЕМИНАРОМ ПО
ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ БИОФИЗИКЕ**

(председатель Р.Н. Саркисов, М.Н.Родникова)

224. Кришталик Л.И.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

«ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В
БЕЛКОВЫХ СРЕДАХ»

225. Балабаев Н.К.

*Институт математических проблем биологии РАН,
Пуццино*

«МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ
МОЛЕКУЛ В ПОТОКЕ»

226. Маленков Г.Г., Полтев В.И., Теплухин А.В.,
Тыгик Д.А.

Институт физической химии РАН

«ГИДРАТАЦИЯ ФРАГМЕНТОВ
ПОЛИНУКЛЕОТИДОВ ПО ДАННЫМ
ЧИСЛЕННОГО ЭКСПЕРИМЕНТА»

227. Саркисов Г.Н.

*Институт теоретической и экспериментальной
биофизики РАН, г.Пуццино*

«ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПРОСТЫХ
МОДЕЛЯХ»

228. Морнев О.А.

*Институт теоретической и экспериментальной
биофизики РАН*

«ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МАШИНА
В НЕРАВНОВЕСНОМ РЕЖИМЕ:

НЕОБРАТИМОСТЬ, ОПТИМАЛЬНОСТЬ,
ПОТЕРИ»

229. Бульенков Н.А.

Институт физической химии РАН

«СИСТЕМООБРАЗУЮЩИЕ
ПАРАМЕТРИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ
СВЯЗАННОЙ ВОДЫ И ИХ РОЛЬ В
БИОЛОГИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ
И В САМАОРГАНИЗУЮЩИХСЯ
НАНОТЕХНОЛОГИЯХ»

1999 год

Семинар № 177 06.04.1999

230. Ерухимович И.Я., Ермошкин А.В., Тамм М.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н.

Несмеянова РАН

«ПОДХОД И.М. ЛИВШИЦА В
СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ
АССОЦИИРУЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 178 08.06.1999

231. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск

«ГЕТЕРОГЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ ВОДЫ»

Семинар № 179 01.10.1999

232. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск

«О СИМПОЗИУМЕ ПО
«МЕТАСТАБИЛЬНОЙ ВОДЕ»

Семинар № 180 11.11.1999

233. Бурейко С.Ф.

НИИ физики им. В.А. Фока СПбГУ

«О БИФУРКАТНОЙ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ»

Семинар № 181 03.10.1999

234. Бурлакова Е.Б.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

«МАЛЫЕ ДОЗЫ: ДЕЙСТВИЕ НА РАЗНЫХ
УРОВНЯХ ОРГАНИЗАЦИИ»

2000 год

Семинар № 182 28.03.2000

235. Саркисов Г.Н.

Институт теоретической и экспериментальной

биофизики РАН, г. Пуццино

«МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА»

Семинар № 183 19.04.2000

236. Чайковский Ю.В.

Институт истории естествознания и техники им.

С.И. Вавилова РАН

«О ПОЗНАВАТЕЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ»

237. Маленков Г.Г.

Институт физической химии РАН

«ИСТОРИЯ ИЗУЧЕНИЯ СТРОЕНИЯ ВОДЫ»

Семинар № 184 20.06.2000

238. Yamaguchi T.

Япон

«СТРУКТУРА ВОДНЫХ
РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ОТ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ДО
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ»

Семинар № 185 29.06.2000

239. Котов В.Ю.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«ВНЕШНЕСФЕРНЫЙ ПЕРЕНОС ЗАРЯДА
МЕЖДУ АНИОНАМИ»

Семинар № 186 26.09.2000

240. Barthel J.

Германия

«НОВЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 187 31.10.2000

241. ¹Корнышев А.А., ²Лейкин С.

¹Germany, ²United States of America

«СТРУКТУРА ДНК И КОЛЛЕКТИВНЫЙ
МЕХАНИЗМ РАСПОЗНАВАНИЯ
ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ
ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ НА
РАССТОЯНИИ»

2001 год

Семинар № 188 03.04.2001

242. Маленков Г.Г.

Институт физической химии РАН

«О МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗАХ ВОДЫ»

Семинар № 189 24.04.2001

243. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«КООПЕРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА КРОВИ»

Семинар № 190 13.06.2001

244. Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск

«ТОПОЛОГИЯ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ
СВЯЗЕЙ В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ
ВОДЫ»

245. Маленков Г.Г.
Институт физической химии РАН
 О НАУЧНОМ СОВЕЩАНИИ «НОВЫЕ ВИДЫ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ»
Семинар № 191 **11.09.2001**

246. Фельдман Ю.Д.
Israel
 «ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМАХ»
Семинар № 192 **19 и 20.11.2001**
ПАМЯТИ О.Я. САМОЙЛОВА

247. Родникова М.Н.
ИОНХ РАН
 «ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ О.Я. САМОЙЛОВА»
 248. Geiger A.

Germany
 «МЕХАНИЗМ ПОДВИЖНОСТИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ НА СЕТКЕ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ»
 Дискуссии по темам:
 1. Механизм отрицательной гидратации
 2. Протонный беспорядок в жидкой воде
 3. Механизм подвижности протонов в водных растворах кислот
 4. Аморфные льды
 5. Модели структуры жидкой воды

2002 год

Семинар № 193 **29.10.2002**
 249. Саркисов Г.Н.
Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, г. Пущино
 «МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ, МЕТАСТАБИЛЬНЫХ И АМОРФНЫХ КЛАССИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ»
Семинар № 194 **19.11.2002**

250. Маленков Г.Г.
Институт физической химии РАН
 «О САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ ВОДЫ»
Семинар № 195 **17.12.2002**

251. Зоркий П.М.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
 «ПРОЦЕСС АГЛОМЕРАЦИИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ. ОБЪЯСНЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ»

2003 год

Семинар № 196 **28.01.2003**

252. Бульенков Н.А.
Институт физической химии РАН
 «СИСТЕМЫ И ЗОЛОТОЕ СЕЧЕНИЕ»
Семинар № 197 **11.02.2003**

253. Русанов А.И.
Санкт-Петербургский государственный университет
 «ТЕОРИЯ УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ НА ОСНОВЕ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА»
Семинар № 198 **18.03.2003**

254. Ярославцев А.Б.
ИОНХ РАН
 «ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В СИСТЕМАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ»
Семинар № 199 **15.04.2003**

255. Бушуев Ю.Г.
Ивановский химико-технологический институт
 «КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОДЫ ОТ КРИСТАЛЛА ДО СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА»
 256. Волков А.А., Тихонов В.И.
Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН
 «ОБ ОРТО- И ПАРА-ВОДЕ»
Семинар № 200 **17.06.2003**

257. Фельдман Ю.
Israel
 «ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНЫХ СИСТЕМ: ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ»
Семинар № 201 **30.09.2003**

258. Lomba E.
Spain
 «МЕТОД ОТКЛИКА И ИНТЕГРАЛЬНОЕ УРАВНЕНИЕ ОРНШТЕЙНА-ЦЕРНИКЕ В ТЕОРИИ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ»
Семинар № 202 **28.10.03**

259. Sobczyk L.
Poland
 «ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ. ЕЕ РОЛЬ В ВОЗНИКНОВЕНИИ И ЭВОЛЮЦИИ ЖИЗНИ»
Семинар № 203 **25.11.2003**

260. Мартынов Г.А.
Институт физической химии РАН
 «КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ЗАКОНЫ ПОДОБИЯ И УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ»

2004 год

Семинар № 204 **10.02.2004**
 261. Тигер Р.П.

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН
«КИНЕТИКА МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ
В РАСТВОРАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ
СПИРТОВ КАК САМООРГАНИЗОВАННЫХ
СИСТЕМАХ»

Семинар № 205 24.02.2004
262. Островский В.Е.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«ГИДРАТНАЯ МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ ДНК-ВОДА»
Семинар № 206 30.03.2004

263. Иванов В.И.

*Институт молекулярной биологии им. В.А.
Энгельгардта РАН*

«РИБОСОМА: СПОСОБ ОПРЕДЕЛИТЬ, ЧТО
ЗА ДВИЖЕНИЯ В НЕЙ ОТВЕТСТВЕННЫ
ЗА СИНТЕЗ БЕЛКА»

Семинар № 207 01.06.2004
264. Чураев Н.В.

Институт физической химии РАН

«СТРУКТУРНЫЕ СИЛЫ В ТОНКИХ
ПРОСЛОЙКАХ ЖИДКОСТЕЙ»

Семинар № 208 07.09.2004
265. Кузнецов А.М.

Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

«КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ
ПЕРЕНОСА ПРОТОНА В ЖИДКИХ
РАСТВОРАХ»

Семинар № 209 19.10.2004
266. Трахтенберг Л.И.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«РОЛЬ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
КОЛЕБАНИЙ И РЕОРГАНИЗАЦИИ
РЕАГЕНТОВ ПРИ ТУННЕЛЬНОМ
ПЕРЕНОСЕ H^+ АТОМОВ. ВЛИЯНИЕ
ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ»

2005 год

Семинар № 210 22.02.2005
267. Гайдук В.И.

Института радиотехники и электроники РАН

«О РОЛИ ПЕРЕНОСА ПРОТОНОВ
В ФОРМИРОВАНИИ ДАЛЬНИХ
ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ВОДЫ И
ЛЬДА»

268. А.К. Лященко

ИОНХ РАН

«СТРУКТУРНАЯ ДИНАМИКА И
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ СПЕКТР ВОДЫ ВО

ВСЕЙ ОБЛАСТИ ОРИЕНТАЦИОННОЙ
ПОЛЯРИЗАЦИИ»

Семинар № 211 15.03.05
269. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«БИОЭНЕРГЕТИКА ВОДЫ»

Семинар № 212 11.10.2005
270. Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ПОЛИМОРФИЗМ ЛЬДОВ»

Семинар № 213 15.11.2005
271. Смирнова Н.А.

Санкт-Петербургский государственный университет

«МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И ФОРМЫ САМООРГАНИЗАЦИИ
СМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ ПАВ»

Семинар № 214 29.11.2005
ПАМЯТИ Г.Н. САРКИСОВА

272. Маевский Е.И.

*Институт теоретической и экспериментальной
биофизики РАН, г. Пущино*

«ВСТУПИТЕЛЬНОЕ СЛОВО»

273. Мартынов Г.А., Воробьев В., Апфельбаум Е.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«НЕКОТОРЫЕ НОВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ
ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ»

274. Товбин Ю.К.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«ДИСКРЕТНЫЕ ФУНКЦИИ
РАСПРЕДЕЛЕНИЙ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ»

Семинар № 215 13.12.2005
275. Базилевский М.В., Григорьев Ф.В., Сулимов
В.Б., Леонтьев И.В.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«ЭФФЕКТ ИСКЛЮЧЕННОГО ОБЪЕМА
ДЛЯ БОЛЬШИХ И МАЛЫХ СОЛЬВАТОВ
В ВОДЕ (ТЕОРИЯ ГИДРОФОБНЫХ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ)»

2006 год

Семинар № 216 07.02.2006
276. Белащенко Д.К.

Московский институт стали и сплавов

«КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

ЖЕЛЕЗА В ЯДРЕ ЗЕМЛИ»

Семинар № 217 **21.03.2006**

277. Товбин Ю.К.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. А.Я. Карпова

«ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ В ОГРАНИЧЕННЫХ ОБЪЕМАХ»

Семинар № 218 **18.04.2006**

278. Киселев М.Г.

Институт химии растворов РАН

«СТРУКТУРА ВОДОРОДНО-СВЯЗАННЫХ КЛАСТЕРОВ ВБЛИЗИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ПО МЕТОДУ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ»

Семинар № 219 **23.05.2006**

279. Фельдман Ю.

Israel

«ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ И ВРЕМЕННЫЕ СКЕЙЛИНГИ В ПРОПЕРКОЛИРОВАННЫХ СЕТКАХ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ»

Семинар № 220 **06.06.2006**

280. Белащенко Д.К.

Московский институт стали и сплавов

«КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ГОМОГЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ (КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ)»

281. Мартынов Г.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«НЕКОТОРЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ О МЕТАСТАБИЛЬНОМ СОСТОЯНИИ ВЕЩЕСТВА»

Семинар № 221 **24.10.2006**

282. Желеговская Е.А., Бульенков Н.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ ВОДЫ: ЕГО СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И РОЛЬ КАК МАТРИЦЫ В САМООРГАНИЗАЦИИ КОЛЛОИДНЫХ СИСТЕМ И НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ»

Семинар № 222 **24.11.2006**

283. Бульенков Н.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ИЕРАРХИЧЕСКИЕ ФРАКТАЛЬНЫЕ СИСТЕМООБРАЗУЮЩИЕ СТРУКТУРЫ СВЯЗАННОЙ ВОДЫ И САМООРГАНИЗАЦИЯ НА НИХ

ПЕТЕРОГЕННЫХ БИО- И НАНО-СИСТЕМ»

2007 год

Семинар № 223 **20.02.2007**

284. Дуров В.А.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«СТРУКТУРА, ДИНАМИКА И СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ: НАДМОЛЕКУЛЯРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ, ДАЛЬНИЕ КОРРЕЛЯЦИИ МОЛЕКУЛ, МАКРОСКОПИЧЕСКИЕ ПРОЯВЛЕНИЯ»

Семинар № 224 **03.04.2007**

285. Гайдук В.А.

Институт радиотехники и электроники РАН

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПРИРОДА И РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИТИЧЕСКОГО РАСЧЕТА ДАЛЬНИХ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЛЬДА Ih»

Семинар № 225 **29.05.2007**

286. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«РОЛЬ ПОГРАНИЧНОЙ ВОДЫ В БИОЛОГИИ»

Семинар № 226 **04.12.2007**

287. Мартынов Г.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ТЕОРИЯ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В ЖИДКОСТЯХ»

288. Горбатый Ю.И.

Институт экспериментальной минералогии РАН,

Черноголовка

«ПЕРЕХОД ЖИДКОЙ ВОДЫ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ»

289. Опарин Р.Д., Киселев М.Г.

Институт химии растворов РАН

«ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА ПРИ ПЕРЕХОДЕ ЧЕРЕЗ КРИТИЧЕСКУЮ ПЛОТНОСТЬ

290. Полежаев В.И.

Институт проблем механики РАН

«РАВНОВЕСИЯ И КОНВЕКЦИЯ В ОКОЛОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ»

2008 год

Семинар № 227 **08.04.2008**

291. Анисимов М.А.

United States of America

«ТЕРМОДИНАМИКА НАНОМАСШТАБОВ»

Семинар № 228 09.04.2008

292. Анисимов М.А.

United States of America

«ФЛУКТУАЦИЯ В МЯГКОЙ МАТЕРИИ
(КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ)»

Семинар № 229 20.05.2008

ПАМЯТИ Н.А. ЧУМАЕВСКОГО

293. Новоторцев В.М.

ИОНХ РАН

«ТВОРЧЕСКИЙ ПУТЬ ПРОФ.Н.А.
ЧУМАЕВСКОГО»

294. Наберухин Ю.И., Волошин В.П.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск*

«РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕН ЖИЗНИ И
НЕ ЖИЗНИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В
КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ВОДЫ»

295. Скориков В.М.

ИОНХ РАН

«ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ
ТИПА СИЛЛИНИТА И ЭВЛЕТИНА –
НАУЧНЫЙ И ТВОРЧЕСКИЙ ВКЛАД В ИХ
ИССЛЕДОВАНИЕ Н.А. ЧУМАЕВСКОГО»

Семинар № 230 10.06.2008

296. Волошин В.П.

*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск*

«ТОПОЛОГИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ
СЕТКИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ВОДЕ
ПРИ УВЕЛИЧЕНИИ ПЛОТНОСТИ»

Семинар № 231 14.10.2008

297. Белашенко Д.К.

Московский институт стали и сплавов

«ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛИ
ПОГРУЖЕННОГО АТОМА К ЖИДКИМ
МЕТАЛЛАМ. ЖИДКИЙ НАТРИЙ»

Семинар № 232 18.11.2008

298. Савватинский А.И., Коробенко В.Н.

Объединенный институт высоких температур РАН

«ПЕРЕХОД ЖИДКОГО УГЛЕРОДА ОТ
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СВОЙСТВ К
МЕТАЛЛОПОДОБНЫМ»

299. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«О III МЕЖДУНАРОДНОЙ

КОНФЕРЕНЦИИ «ВОДА В ФИЗИКЕ,
ХИМИИ И БИОЛОГИИ»

2009 год

Семинар № 233 27.01.2009

300. Лященко А.К., Новскова В.А.

ИОНХ РАН, ИРЭ РАН

«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ВОДЫ ВО ВСЕЙ ОБЛАСТИ
ОРИЕНТАЦИОННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ»

Семинар № 234 07.04.2009

ПАМЯТИ А.М. КУЗНЕЦОВА

301. Чл.-корр. Чизмаджев Ю.А., Медведев И.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«САША КУЗНЕЦОВ ЧЕЛОВЕК И УЧЕНЫЙ»

302. ¹Мазмугдинов Р.Р., ²Цирлина Г.А.

¹*Казанский государственный технологический
университет*

²*Московский государственный университет им. М.В.*

Ломоносова

«РАЗНООБРАЗИЕ ЭФФЕКТОВ
РАСТВОРИТЕЛЯ В КИНЕТИКЕ
ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ»

Семинар № 235 12.05.2009

303. ¹Маленков Г.Г., ²Наберухин Ю.И., ²Волошин В.П.

¹*Институт физической химии и электрохимии им.*

А.Н. Фрумкина РАН

²*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
Новосибирск*

«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В
ДИНАМИКЕ МОЛЕКУЛ В ВОДЕ.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ»

Семинар № 236 02.07.2009

304. Товбин Ю.К.

*Научно-исследовательский физико-химический
институт им. А.Я. Карпова*

«МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ И
КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЯЗКОСТИ В
ОБЪЕМНОЙ ФАЗЕ И ВНУТРИ УЗКИХ ПОР»

Семинар № 237 06.10.2009

305. Рыжкина И.С., Коновалов А.И.

Институт органической и физической химии им. А.Е.

Арбузова, Казань

«ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ С НИЗКИМИ И
СВЕРХНИЗКИМИ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ
РАСТВОРЕННЫХ ВЕЩЕСТВ:
ОБРАЗОВАНИЕ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ
НАНОРАЗМЕРНЫХ АССОЦИАТОВ»

Семинар № 238 **13.10.2009**

306. Лященко А.К.

ИОНХ РАН

XXXI МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ХИМИИ РАСТВОРОВ

307. Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

XVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ГОРИЗОНТЫ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ»

Семинар № 239 **10.11.2009**

308. ¹Бункин Н.Ф., ¹Суязов Н.В., ¹Шкирин А.В.,

¹Индукеев К.В., ²Игнатьев К.В.2

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

²ООО «Лаборатории АМФОРА»

«СТАБИЛЬНЫЕ НАНОПУЗЫРИ РАСТВОРЕННОГО ГАЗА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ»

Семинар № 240 **15.12.2009**

309. Беловолова Л.В., Глушков М.В.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

«ВЛИЯНИЕ ГАЗОВ ВОЗДУХА И АКТИВНЫХ ФОРМ КИСЛОРОДА НА СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ»

2010 год

Семинар № 241 **09.03.2010**

310. Товбин Ю.К.

Научно-исследовательский физико-химический

институт им. А.Я. Карпова

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ СФЕРИЧЕСКИХ КАПЕЛЬ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ»

Семинар № 242 **18.05.2010**

311. Чайков Л.Л.

Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН

«ДИНАМИЧЕСКОЕ РАССЕЯНИЯ СВЕТА, КАК ИНСТРУМЕНТ ИЗМЕРЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ДИНАМИКИ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ»

312. Лаптинская Т.В.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«РАССЕЯНИЯ СВЕТА, КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ»

Семинар № 243 **25.05.2010**

313. Фельдман Ю., Пузенко А.

Israel

«СИММЕТРИЧНОЕ УШИРЕНИЕ

СПЕКТРОВ КОМПЛЕКСНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И «СТРАННАЯ КИНЕТИКА»»

Семинар № 244 **28.10.2010**

314. Асеев В.

Finland

«РАССЕЯНИЕ СВЕТА РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕРОВ»

Семинар № 245 **30.11.2010**

315. Чекалин С.

Институт спектроскопии РАН

«ФЕМТОСЕКУНДНАЯ ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ»

Семинар № 246 **21.12.2010**

316. Лященко А.К., Лилеев А.С., Новскова Т.А.

ИОНХ РАН

«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И ДИНАМИКА ВОДЫ В ГИДРАТНЫХ ОБОЛОЧКАХ ИОНОВ»

2011 год

Семинар № 247 **29.03.2011**

317. Полухин В.А.

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

«МЕХАНИЗМЫ ПЛАВЛЕНИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХАРАКТЕРА МЕЖАТОМНОЙ СВЯЗИ И НАНОПРЕДЕЛА ПО ДАННЫМ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ»

Семинар № 248 **21.06.2011**

318. Степанов С.В., Бяков В.М., Звездинский Д.С.

Институт теоретической и экспериментальной

физики имени А.П.Алиханова

«ПОЗИТРОННАЯ АННИГИЛЯЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЖИДКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕД»

Семинар № 249 **18.10.2011**

319. Белашенко А.К.

Московский институт стали и сплавов

«ОЦЕНКА СВОЙСТВ ЯДРА ЗЕМЛИ НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ПОГРУЖЕННОГО АТОМА»

Семинар № 250 **29-30.11.2011**

250 ЗАСЕДАНИЕ ВСЕРОССИЙСКОГО СЕМИНАРА ПО ИЗУЧЕНИЮ СТРУКТУРЫ ЖИДКОСТЕЙ И РАСТВОРОВ

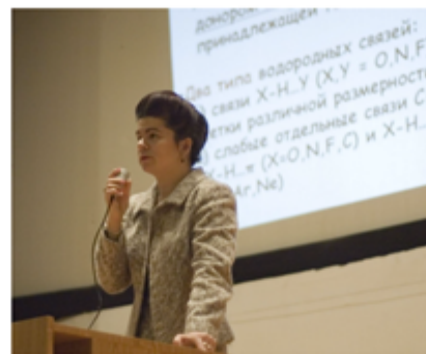
320. Академик РАН Русанов А.И., Некрасов А.Г.

Санкт-Петербургский государственный университет

«ОТКРЫТИЕ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ



«ОТКРЫТИЕ НАНОСТРУКТУРНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ПАВ»
А. И. Русанов



«ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ – СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ МОТИВ»
Ю. В. Новаковская



«НИЖНЯЯ ГРАНИЦА РАЗМЕРОВ ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ»
Ю. К. Товбин



«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДВИЖЕНИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ»
Г. Г. Маленков



«КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ
ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ»
Г. А. Мартынов



«ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ТУННЕЛИРОВАНИЕ
Н-АТОМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ»
Л. И. Трахтенберг



«УСТОЙЧИВО НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ
БИКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ»
В. Л. Воейков



«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В
ПОВЕРХНОМ СЛОЕ ВОДЫ»
Е. А. Желиговская



Н. А. Бульенков

РАСТВОРОВ ПАВ»

321. Товбин Ю.К.

Научно-исследовательский физико-химический институт им. А.Я. Карпова

«НИЖНЯЯ ГРАНИЦА РАЗМЕРОВ
ПРИМЕНИМОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ»

322. Мартынов Г.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН
«КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ И УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ»

323. Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ДВИЖЕНИИ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТЯХ»

324. Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ – СТАТИЧЕСКИЙ И ДИНАМИЧЕСКИЙ МОТИВ»

325. Бульёнков Н.А., Желиговская Е.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ВОДЫ»

326. Трахтенберг А.И.

Институт химической физики имени Н.Н. Семёнова РАН

«ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ НА ТУННЕЛИРОВАНИЕ Н-АТОМА В БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ»

327. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«УСТОЙЧИВО НЕРАВНОВЕСНОЕ СОСТОЯНИЕ БИКАРБОНАТНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ»

2012 год

Семинар № 251 **27.03.2012**

328. Ревина А.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«СОСТОЯНИЕ ВОДЫ В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ»

Семинар № 252 **25.05.2012**

329. A.Geiger

Germany

«ЧТО МЫ УЗНАЛИ ИЗ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОЙ, РАСТЯНУТОЙ И ЗАКЛЮЧЁННОЙ В ЗАМКНУТЫЙ ОБЪЁМ ВОДЫ»

Семинар № 253 **29.05.2012**

330. Наберухин Ю.И., Анникеенко А.В.,

Волошин В.П.

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

Новосибирск

«КРУПНОМАСШТАБНЫЕ И ДОЛГОВРЕМЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ В ВОДЕ (НАНОТУРБУЛЕНТНОСТЬ!?)»

Семинар № 254

08.10.2012

331. Фельдман Ю.

Israel

«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ»

Семинар № 255

27.11.2012

332. Чететкина Е.А.

ИОНХ РАН

«САМООРГАНИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ В СТЕКЛООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВАХ»

2013 год

Семинар № 256

22.01.2013

333. Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ – СОПРЯЖЕННАЯ СИСТЕМА СВЯЗЕЙ МЕЖДУ ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНЫМИ АТОМАМИ»

Семинар № 257

31.01.2013

334. Sadlej J.

Poland

«WATER – ARE WE CLOSER TO GET TO KNOW THE SECRET OF LIQUID WATER?»

Семинар № 258

23.04.2013

335. Зубавичус Я.В.

Институт синхротронно-нейтронных исследований, Курчатовский НБ ИКС-центр, НИЦ "Курчатовский институт"

«ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЙ ВОДЫ И ВОДНЫХ ЛЬДОВ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ МЯГКОГО ДИАПАЗОНА»

Семинар № 259

04.06.2013

336. Товбин Ю.К.

НИФХИ им. А.Я. Карпова

«МОЛЕКУЛЯРНАЯ ТЕОРИЯ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ТВЕРДОЕ – ПАР/ЖИДКОСТЬ»

Семинар № 260

24.09.2013

337. Чайковский Ю.В.

Институт истории естествознания и техники им.

С.П. Вавилова РАН

«ПРЕГРАДА ПОЗНАНИЮ»

Семинар № 261

10.09.2013

338. Фельдман Ю.

Israel«РАЗНООБРАЗИЕ СОСТОЯНИЙ ВОДЫ В
ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛАХ»**Семинар № 262** 11.11.2013

339. Корнышев А.А.

Imperial College London«ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ У ЗАРЯЖЕННЫХ
ГРАНИЦ РАЗДЕЛА И В НАНОПОРАХ -
ОСНОВЫ ТЕОРИИ И ПРИЛОЖЕНИЯ»

2014 год

Семинар № 263 11.02.2014340. Степанов С.В., Бяков В.М., Звездинский
Д.С., Степанов П.С.*Институт теоретической и экспериментальной
физики, Москва*«ЧТО ГОВОРЯТ ПОЗИТРОНЫ
О ПРОЦЕССЕ ПЛАВЛЕНИЯ В
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СРЕДАХ?»**Семинар № 264** 25.03.2014

341. Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН«СУПРАМЕРНЫЙ» ПОДХОД – НОВЫЙ
ИНСТРУМЕНТ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ»**Семинар № 265** 08.04.2014

342. Викторов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет«ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ СЕТКИ
В РАСТВОРАХ АГРЕГИРУЮЩИХ
ЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛ И ИХ
МОЛЕКУЛЯРНО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ»**Семинар № 266** 20.05.2014

343. Желиговская Е.А.

*Институт физической химии и электрохимии им.**А.Н. Фрумкина РАН*«РОЛЬ СТРУКТУР СВЯЗАННОЙ ВОДЫ В
САМООРГАНИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
СИСТЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ И В ОБЪЕМЕ
ВОДНОГО РАСТВОРА»**Семинар № 267** 26.08.2014344. Feldman Yuri, Puzenko A., Ben Ishai P,
Gutina A.*Israel*«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК
МЕЖФАЗНОЙ ВОДЫ – ОТ
УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР К
ЕДИНИЧНОЙ ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ»**Семинар № 268**

21.10.2014

345. Артюхов И.В., Артюхов В.И.

Института биологии старения«МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В СИСТЕМЕ
ВОДА+КСЕНОН»**Семинар № 269**

09.12.2014

346. Киселев М.Г.

*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Иваново*«УНИВЕРСАЛЬНЫЕ КОРРЕЛЯЦИИ
МЕЖДУ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОСТЯХ И
СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ»

2015 год

Семинар № 270

20.01.2015

347. Мартынов Г.А.

*Институт физической химии и электрохимии им.**А.Н. Фрумкина РАН*«ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ
КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В
ЖИДКОСТЯХ»**Семинар № 271**

19.05.2015

348. Белащенко Д.К.

Московский институт стали и сплавов«О ГЕОМЕТРИИ И ТЕРМОДИНАМИКЕ
НАНОКЛАСТЕРОВ»**Семинар № 272**

02.06.2015

349. Волошин В.П.

*Институт химической кинетики и горения им. В.В.**Воеводского СО РАН, Новосибирск*«ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ВОРОНОГО-
ДЕЛОНЕ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ ОБЪЕМОВ
АТОМНЫХ КОНСТРУКЦИЙ И
МЕЖАТОМНЫХ ПУСТОТ, В ТОМ ЧИСЛЕ
НА ГРАНИЦЕ РАСТВОРЁННЫХ МОЛЕКУЛ
И РАСТВОРИТЕЛЯ»**Семинар № 273**

29.09.2015

350. Бульёнков Н.А.

*Институт физической химии и электрохимии им.**А.Н. Фрумкина РАН*«ОБОБЩЕННАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ,
АКСИОМАТИКА СИСТЕМНОЙ
МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ И
ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ»**Семинар № 274**

20.10.2015

351. Воейков В.Л.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

О Х ЕЖЕГОДНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ, ХИМИИ И БИОЛОГИИ ВОДЫ. ВАРНА, БОЛГАРИЯ

352. Бульёнков Н.А.

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

АКСИОМАТИКА СИСТЕМНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ БИОЛОГИИ

Семинар № 275 **01.12.2015**

353. Сергеев Н.М.

Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДЕ (НА ОСНОВЕ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР)

2016 год

Семинар № 276 **19.01.2016**

354. Бойнович Л.Б.

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

ПОВЕРХНОСТНЫЕ СИЛЫ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРИРОВАНИЕМ ЖИДКОСТЕЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Семинар № 277 **22.03.2016**

355. Г.Г. Маленков.

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

СОБСТВЕННЫЕ СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ

Семинар № 278 **29.03.2016**

356. Волошин В.П., Наберухин Ю.И.

Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск

«ПРАВИЛЬНЫЕ» И «НЕПРАВИЛЬНЫЕ» ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ В ВОДЕ

Семинар № 279 **19.04.2016**

357. Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. и Рыжов В.Н.

Институт физики высоких давлений им. А.Ф. Вережагина РАН

«ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ И АНОМАЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ С ПОТЕНЦИАЛАМИ С ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ КРИВИЗНОЙ»

Семинар № 280 **26.04.2016**

358. ^{1,2}Попов И., ¹Фельдман Ю.

¹Israel

²Казанский Федеральный Университет, Институт

физики, Татарстан, Россия

«МЕХАНИЗМ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ВОДЕ И ВО ЛЬДУ»

Семинар № 281 **06.10.2016**

359. Кузьмин В.И.

МІРЭА-Российский технологический университет

«ПРОТОННЫЙ ОБМЕН В ВОДЕ (НА ОСНОВЕ ДАННЫХ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР)»

Семинар № 282 **27.10.2016**

360. ¹Стовбун С.В., ²Твердислов В.С.

¹Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

²Московский государственный университет им. М.В.

Ломоносова

«ОТ НЕЖИВОГО К ЖИВОМУ: МОЛЕКУЛЯРНАЯ БИОЛОГИЯ КАК ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЗНАКОПЕРЕМЕННЫХ ХИРАЛЬНЫХ СТРУКТУР»

Семинар № 283 **15.11.2016**

361. Асадчиков В.Е.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

«РЕНТГЕНОВСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ВНУТРЕННЕЙ СТРУКТУРЫ НЕ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ»

Семинар № 284 **01.12.2016**

362. Фельдман Ю., Попов И.

Israel

«ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ВОДЫ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С РАСТВОРЕННЫМ ВЕЩЕСТВОМ»

Семинар № 285 **20.12.2016**

363. Мартынов Г.А.

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

«ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ»

2017 год

Семинар № 286 **31.01.2017**

364. Тихонов А.М.

Институт физических проблем РАН

«МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ И ДВУМЕРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НА ГРАНИЦЕ МАСЛО - ВОДА ПО ДАННЫМ РАССЕЯНИЯ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ»

Семинар № 287 **28.02.2017**

365. Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

- А.Н.Фрумкина РАН*
«СТРУКТУРЫ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ И ТВЕРДЫХ ФАЗ ВОДЫ»
Семинар № 288 21.03.2017
366. Бункин Н.Ф.
Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН
«НАНОКАПЕЛЬНАЯ ГЕТЕРОГЕННОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛЯРНОЙ ОРГАНИКИ НА ПРИМЕРЕ СМЕСИ ТЕТРАГИДРОФУРАН - ВОДА»
Семинар № 289 23.05.2017
367. Гуськов А.П.
Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка
«СПИНОДАЛЬНЫЙ РАСПАД РАСТВОРОВ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ»
Семинар № 290 30.05.2017
368. Волошин В.П.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
«СТРУКТУРА ЛИПИДНОГО БИСЛОЯ И ОКРУЖАЮЩЕЙ ЕГО ВОДЫ ОТНОСИТЕЛЬНО ГРАНИЦЫ МЕЖДУ НИМИ»
Семинар № 291 11.06.2017
369. Наберухин Ю.И.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
«КОЛЛЕКТИВНОЕ ВИХРЕПОДОБНОЕ ДВИЖЕНИЕ В ЖИДКОСТИ. МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА АРГОНА И ВОДЫ»
Семинар № 292 26.09.2017
370. Шноль С.Э.
Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пушкино
«НЕУНИЧТОЖИМЫЙ РАЗБРОС РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ» ПРОЦЕССОВ ЛЮБОЙ ПРИРОДЫ, КАК ХАРАКТЕРИСТИКА ИЗМЕНЕНИЙ МЕТРИКИ ПРОСТРАНСТВА-ВРЕМЕНИ
Семинар № 293 24.10.2017
371. Калининчев А.
НИУ "ВШЭ", Москва; France
«СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВОДЫ И РАСТВОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ И В НАНОПОРАХ ГЛИН, ЦЕМЕНТА И ДРУГИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ»
2018 год
Семинар № 294 20.02.2018
372. Маленков Г.Г.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
«СТРУКТУРНАЯ И ДИНАМИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ ЖИДКОСТЕЙ»
Семинар № 295 27.03.2018
373. Мартынов Г.А.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
«ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ЖИДКОСТЕЙ»
Семинар № 296 29.05.2018
К 100-летию И.З. ФИШЕРА
374. Маломуж Н.П.
Одесский национальный университет, Украина
«ДОКЛАД, ПОСВЯЩЕННЫЙ 100-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ ИЗВЕСТНОГО СОВЕТСКОГО ФИЗИКА ПРОФЕССОРА ИОСИФА ЗАЛМАНОВИЧА ФИШЕРА, ОДНОГО ИЗ СОЗДАТЕЛЕЙ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ЖИДКОСТЕЙ»
375. Родникова М.Н.
ИОНХ РАН
«ВОСПОМИНАНИЯ»
Семинар № 297 05.06.2018
376. Новаковская Ю.В.
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
«МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ С СОПРЯЖЕННЫМИ ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ: СТАЦИОНАРНЫЕ И ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА»
Семинар № 298 19.06.2018
377. Наберухин Ю.И.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
«ИССЛЕДОВАНИЕ КРУПНОМАСШТАБНЫХ КОЛЛЕКТИВНЫХ ДВИЖЕНИЙ В ЖИДКОМ АРГОНЕ И ВОДЕ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ»
Семинар № 299 28.06.2018
378. Волошин В.П.
Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, Новосибирск
«ОПИСАНИЕ ВРАЩЕНИЯ МОЛЕКУЛ В КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЯХ ПРИ ПОМОЩИ АЛГЕБРЫ КВАТЕРНИОНОВ»
Семинар № 300 05.07.2018
379. Корнышев А.

Imperial College London

«ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ФОТОНИКА»

Семинар № 301 **09.10.2018**

380. Arich Ben-Naim

Israel

«HYDROPHOBIC-HYDROPHILIC FORCES IN PROTEIN FOLDING»

Семинар № 302 **11.12.2018**

381. Степанов С.В., Бяков В.М., Илюхина О.В., Боков А.В., Карпов М.В.

Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.П. Алиханова

«ПОЗИТРОНИЙ В ТАЛОЙ ВОДЕ»

2019 год

Семинар № 303 **26.02.2019**

382. Ревина А.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«ВОДА В ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛАХ»

Семинар № 304 **23.04.2019**

383. Скорб Е.В.

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики

«ФОТОИНИЦИИРУЕМЫЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ ПОЛУПРОВОДНИКА И рН РЕГУЛИРУЕМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОСЛОЕВ»

Семинар № 305 **04.06.2019**

384. Фомин Ю.Д., Циок Е.Н., Рыжов В.Н., Бражкин В.В., Траченко К.

Институт физики высоких давлений РАН;

University of London

«КОЛЛЕКТИВНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В ЖИДКОСТЯХ И СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДАХ»

Семинар № 306 **17.09.2019**

385. Мартынов Г.А.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН

«СТАТИСТИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА И ЗАКОН ПОДОБИЯ БАЧИНСКОГО»

Семинар № 307 **08.10.2019**

386. Кондратюк Н.Д.

Московский физико-технический институт, Долгопрудный

«ПРЕДСКАЗАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ УГЛЕВОДОРОДОВ МЕТОДАМИ

МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ»

Семинар № 308 **12.11.2019**

387. Калинин А.Г.

France; НИИ ВШЭ, Москва

«СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДЫ В НАНОПОРАХ И НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛОВ И ЦЕМЕНТНЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ЗАХОРОНЕНИЯ CO₂»

Семинар № 309 **10.12.2019**

388. Будков Ю.А.

ВШЭ, Москва; Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

«СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛ СО СЛОЖНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ: ПРИЛОЖЕНИЕ К РАСТВОРАМ ПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ»

2020 год

Семинар № 310 **11.02.2020**

389. Маломуж Н.П., Шакун К.С.

Одесский национальный университет им. П.П. Мечникова, Украина

«МД-МОДЕЛИРОВАНИЕ КОЛЛЕКТИВНОГО ПЕРЕНОСА МОЛЕКУЛ В АТОМАРНЫХ ЖИДКОСТЯХ ТИПА АРГОНА И В ВОДЕ»

Семинар № 311. **03.03.2020**

390. Кононов Л.О.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

«СУПРАМЕРНЫЙ АНАЛИЗ» РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ ПОЛЯРИМЕТРИИ, СВЕТОРАССЕЯНИЯ И ДРУГИХ МЕТОДОВ: ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В РАСТВОРАХ»

2021 год

Семинар № 312 **18.05.2021**

К 100-летию О.Я. Самойлова

391. Родникова М.Н.

ИОНХ РАН, Москва

«ОЛЕГ ЯКОВЛЕВИЧ САМОЙЛОВ - АВТОР ОТКРЫТИЯ ЯВЛЕНИЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОЙ ГИДРАТАЦИИ»

392. Маленков Г.Г.

Институт физической химии и электрохимии им.

А.Н. Фрумкина РАН, Москва

«КАКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ

НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ ЧУВСТВУЕТ
МОЛЕКУЛА ДНК»

393. Фомин Ю.Д.

*Институт физики высоких давлений им. А.Ф.
Верещагина РАН, Троицк*

«КОЛЛЕКТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ
ПРОСТЫХ ЖИДКОСТЕЙ И ВОДЫ»

394. Яшкичев В.И.

Московский педагогический гос. университет, Москва
"ГИДРАТАЦИЯ–ДЕГИДРАТАЦИЯ БЕЛКОВ
ЦИТОСКЕЛЕТА КЛЕТКИ И ПРОБЛЕМА
СТАРЕНИЯ"

В Отделение физико-химии и
технологии неорганических матери-
алов АН СССР

Институт общей и неорганической химии АН СССР просит официально утвердить работающий при отделе редких элементов ИОНХ АН СССР Всесоюзный семинар по изучению структуры жидких растворов. Семинар был создан по инициативе проф. О.Я. Самойлова в 1961 году. В течении всех этих лет его научным секретарем, а после смерти О.Я. Самойлова председателем является ст. науч. сотр. канд. хим. наук М.Н. Родникова. Семинар пользуется популярностью среди ученых, занимавшихся вопросами структуры и динамики частиц в жидкостях и растворах. На его заседаниях ставятся доклады обзорного характера по теории, методам исследования и экспериментальным результатам в области жидкостей и растворов. М.Н. Родникова является членом секции растворов Комиссии по термодинамике при АН СССР и секции "Электролиты" при Комиссии по электрохимии при АН СССР. Коллегатам данных комиссий прилагаем.



Зав. отделом редких элементов ИОНХ АН СССР

академик

И.В. Тананаев

И.В. Тананаев

ноябрь 1986 г.

М.Н. Родникова
29.12.86



ПРЕЗИДИУМ АКАДЕМИИ НАУК СССР
БЮРО ОТДЕЛЕНИЯ ФИЗИКОХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

ПОСТАНОВЛЕНИЕ

Протокол № 8 от 11 ноября 1986 г.

г. Москва

О постоянно действующем Всесоюзном семинаре по изучению структуры жидких растворов
Докладчик - доктор хим. наук
Н.Т. Кузнецов

Бюро Отделения ПОСТАНОВЛЯЕТ:

Утвердить постоянно-действующий Всесоюзный семинар по изучению структуры жидких растворов, работающий при отделе редких элементов Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР. Утвердить председателем указанного семинара кандидата хим. наук М.Н. Родникову.



Н.М. Жаворонков

Н.Т. Кузнецов

19 12 86



ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, Актовый зал,
Семинар № 312 18.05.2021
К 100-летию О.Я. Самойлова

Родникова Маргарита Николаевна
д.х.н., проф., засл. деят. науки РФ
ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН
Москва 119991, Россия
rodnikova@igic.ras.ru

ПАМЯТИ

АЛЕКСАНДРА СЕРГЕЕВИЧА ИЛЮШИНА

PACS 01.60.+q

DOI: 10.17725/rensit.2021.13.221



12 апреля 2021 года на 78-м году жизни скоропостижно скончался Александр Сергеевич Илюшин - доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой физики твердого тела физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, заслуженный профессор МГУ им. Ломоносова, действительный член Российской академии естественных наук, известный специалист в области структурной физики твердого тела.

Александр Сергеевич родился в 1943 г. в г. Кемерово, куда был эвакуирован военный завод, на котором работал инженером-конструктором его отец. После возвращения предприятия из Кемерово в г. Железнодорожный семья обосновалась в этом подмосковном городке. Там А.С. Илюшин и пошел в школу, которую закончил с серебряной медалью в 1961 году и, успешно сдав вступительные экзамены, поступил на физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

На третьем курсе А.С. Илюшин был распределен на кафедру физики твердого тела, где под руководством с.н.с. Е.В. Колонцовой выполнил дипломную работу, посвященную исследованию дефектной

структуры деформированных нитевидных монокристаллов меди методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей. В ходе выполнения дипломной работы А.С. Илюшин сконструировал и изготовил оригинальную камеру для регистрации малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Результаты этих исследований были опубликованы им в двух статьях, ставших началом его научной биографии.

В 1967 году А.С. Илюшин после защиты диплома поступил в аспирантуру на кафедру физики твердого тела, где под руководством профессора М.И. Захаровой занимался исследованием структурных и магнитных фазовых превращений в высококоэрцитивных сплавах типа «тиконал» – самого перспективного в то время сплава для изготовления постоянных магнитов. Результатом этих исследований стало установление атомно-структурного механизма фазовых превращений, формирующих в сплавах оптимальные магнитные свойства. Проведенные исследования составили основу кандидатской диссертации «Метастабильные состояния в сплавах Fe-Mn-Al, Fe-Co-Ti и тиконал», успешно защищенной в 1971 году.

В 1974-75 гг. А.С. Илюшин был направлен на научную стажировку в США, где работал в Питтсбургском университете в лаборатории В.Э. Волласа (W.E. Wallace) – крупнейшего специалиста в области редкоземельных магнетиков. По результатам проведенных там исследований А.С. Илюшин в соавторстве с В.Э. Волласом опубликовал несколько статей в престижных международных научных журналах. Работы по этой новой перспективной тематике были продолжены А.С. Илюшиным в МГУ на физическом факультете, где им была создана своя научная школа по структурной физике редкоземельных интерметаллических соединений и сплавов на их основе. Он подготовил 27 кандидатов физико-математических наук и свыше 50-ти специалистов-физиков. Его ученики успешно трудятся не только в России, но и в странах ближнего и дальнего зарубежья

– в Украине, Грузии, Казахстане, Узбекистане, Марокко, Сирии, Египте, Ираке, США, Венесуэле, Южной Корее, Китае.

С 1970 года Александр Сергеевич Илюшин – сотрудник кафедры физики твердого тела. Он занимал на кафедре должности инженера, младшего и старшего научного сотрудника. С 1984 по 1987 гг. А.С. Илюшин был заместителем заведующего кафедрой по научно-исследовательской части, а с 1987 по 1991 гг. исполнял обязанности заведующего кафедрой физики твердого тела. В 1991 году он был избран заведующим кафедрой и руководил ею 30 лет до последних своих дней.

В самые тяжелые для страны 1992-95 гг. А.С. Илюшин был заместителем декана физического факультета МГУ по научной работе. С 1987 года он неперменный член Ученого Совета физического факультета, в течение 25-ти лет был членом советов по защите кандидатских и докторских диссертаций, а с 2001 года являлся заместителем председателя диссертационного совета по защите докторских диссертаций.

А.С. Илюшиным опубликовано более 50-ти монографий и учебных пособий, результаты его научных исследований опубликованы более чем в 250 статьях. Область научных интересов А.С. Илюшина – экспериментальные исследования атомно-кристаллической структуры и структурных фазовых переходов в веществах с особыми физическими свойствами (магнетики, сегнетоэлектрики, высокотемпературные сверхпроводники, редкоземельные интерметаллиды, фазы высокого давления, дейтериды и гидриды редкоземельных интерметаллических соединений и т.п.). Выполненные А.С. Илюшиным комплексные экспериментальные исследования имеют приоритетный характер и связаны с проблемами создания новых материалов с оптимальными физико-химическими характеристиками.

А.С. Илюшиным впервые был обнаружен ряд новых физических эффектов: дисторсионные фазовые переходы и спонтанная внутренняя магнитострикция в редкоземельных фазах Лавеса, проведено их полное структурное исследование и установлен атомно-структурный механизм спонтанной магнитострикции. Им также предложены и разработаны методы

управления энергетическими характеристиками магнито-кристаллической анизотропии и магнитострикции в этом классе магнитных материалов с помощью различных физических факторов (концентрация, температура, давление и пр.). Полученные им научные результаты он обобщил в монографии «Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллических соединений» и оформил в виде докторской диссертации «Структурные фазовые переходы и спиновые переориентации в редкоземельных фазах Лавеса», которую защитил в 1989 году.

А.С. Илюшин всегда уделял огромное внимание учебно-методической и преподавательской работе, искренне любил студентов и всячески помогал им. За почти 50 лет он подготовил и прочитал студентам и аспирантам кафедры и отделения 39 новых оригинальных спецкурсов, самые заметные из которых «Дифракционный и резонансный структурный анализ», «Введение в структурную физику редкоземельных интерметаллидов», «Структурная физика высокотемпературных сверхпроводников», «Кинематическая теория рассеяния», «Структурная физика веществ с особыми свойствами», «Электронный транспорт в конденсированных средах», «Актуальные проблемы структурной физики конденсированных сред».

В 2002 г. ему было присвоено почетное звание «Заслуженный профессор Московского университета». Он награжден медалью «В память 850-летия Москвы» (1997) и Знаком «Почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации» (2005).

А.С. Илюшин являлся членом научно-координационных советов МГУ по физике твердого тела, физике магнитных явлений и высокотемпературной сверхпроводимости, членом Международного союза кристаллографов (1976), Российского физического общества (1989), действительным членом Международной академии информатизации (1999) и Российской академии естественных наук (2001), в Отделении проблем радиоэлектроники, нанофизики и информационных технологий РАЕН он был Председателем с 2007 года.

А.С. Илюшин являлся членом редакционных коллегий научных журналов «Вестник

Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия», «Ученые записки физического факультета Московского Университета», «Перспективные материалы», «Физика и химия обработки материалов», председателем редсовета журнала «Радиоэлектроника. Наносистемы. Информационные технологии (РЭНСИТ)».

Портрет А.С. Илюшина будет не полон, если не сказать о его увлечении филателией. В этой сфере человеческих пристрастий А.С. Илюшин занимал очень заметное и почетное место. С 1992 г. он – член комиссии по государственным знакам почтовой оплаты Министерства связи РФ. В 1992 году А.С. Илюшин, как активист Московского отделения Союза филателистов СССР, был одним из организаторов Союза филателистов России (СФР), и на учредительной конференции (Первом съезде Союза) в Смоленске он был избран Первым Президентом СФР, на чьи плечи пал тяжелый груз реорганизации Союза из Отделения Министерства связи, каковым он был в СССР, в общественную организацию с принципиально иным статусом в новой, другой стране-государстве, в которую превращалась наша Россия. Этот пост А.С. Илюшин занимал в течение 10 лет с февраля 1992 г. по декабрь 2001 г. В 2009 году после восьмилетнего перерыва А.С. Илюшин вновь возглавил Союз филателистов России, теперь уже до конца своих дней.

Илюшин А.С., активный пропагандист своего увлечения, печатал статьи в газетах страны и журналах Союза, выпускал каталоги, организовывал филателистические выставки и участвовал в них как экспонент и как член жюри. При его участии в качестве заместителя председателя Организационного комитета была проведена первая в истории нашей страны Всемирная филателистическая выставка «Москва-97». Его собственные выставочные экспонаты на Международных и Национальных выставках отмечены большим количеством наград высшего достоинства. Он член коллегии жюри Международной Федерации филателии (ФИП), член редакционных советов журналов «Марка», «Филателия», «Мир марок», главный редактор ежегодников «Коллекционер» и «Почтовые цельные вещи и почтовая история». Илюшин А.С. – Почетный и Пожизненный член Союза филателистов России, Почетный член

Союза филателистов Армении и Пожизненный член Американского филателистического общества, член Лондонского Королевского филателистического общества, член Словацкой академии филателии. В 2013 году по решению Филателистического конгресса Великобритании А.С. Илюшину, первому из россиян, было предоставлено почетное право вписать свое имя в пергаментный «Свиток выдающихся филателистов» – престижнейшая награда в современной мировой филателии, учрежденная почти сто лет тому назад. К настоящему времени «Свиток» подписали около 250 филателистов, представляющих более чем 50 стран.

Большой любитель истории и литературы, А.С. Илюшин почти два десятилетия являлся директором музея физического факультета. Благодаря его энтузиазму музей сегодня являет собой живую страницу истории факультета. Сочетая увлечение историей физики и филателией, А.С. Илюшин инициировал издание Министерством связи РФ многих выпусков почтовых карточек и конвертов, а также памятных штемпелей, посвященных юбилеям выдающихся ученых и профессоров физического факультета МГУ – А.Г. Столетова, Н.Н. Боголюбова, И.К. Кикоина, А.А. Власова, В.С. Фурсова, К.П. Белова, Р.В. Хохлова, Л.А. Арцимовича. А.С. Илюшин – автор фундаментальных книг о своей любимой кафедре, о легендарном декане физфака В.С. Фурсове, о профессорах Г.С. Жданове и С.Э. Хайкине, книг, поразительных по богатству и тщательности отбора материала.

Редкого масштаба человек был Александр Сергеевич во всех своих проявлениях. Если физика, то новые физические эффекты – не меньше – в исследуемых материалах. Если кафедра, то 30 лет заботы о гармонии в большом и сложном научно-педагогическом коллективе с богатыми традициями, тонко чувствующий динамику развития научных и образовательных тенденций в стране (многолетний председатель Отделения в РАЕН – принципиально новой для страны организации существования науки). Если хобби – филателия, то в масштабе страны, несмотря на всю специфику коллекционной деятельности. Если любимые история и литература, то вот уже ложатся на стол многосотенные страницы фолиантов.

Он обладал поразительным ощущением происходящего – его места и времени: никогда не торопился и не суетился. И всегда успевал! При этом светлое восприятие мира и человека, искрящееся чувство юмора, доброго и мягкого, поразительная память на стихи и анекдоты, большая и щедрая душа любой компании, лидер, ведущий по лабиринтам дружеского общения. Интереснейший и неутомимый рассказчик с необъятной палитрой тем, объездивший полмира, с живой реакцией на окружающие детали. Искушенный собственным жизненным опытом и знанием истории страны и Москвы, в том числе и прежде всего советского периода с его бесконечными перипетиями, Александр Сергеевич являлся ревностным патриотом своей России.

...Всё это – незабываемо и незаменимо...

Светлая память о Вас, Александр Сергеевич, долго будет греть всех, Вас знавших. А в анналах физфака МГУ, надо надеяться, Вы будете вечно.

Редакция