

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

Сборник трудов
пятой всероссийской конференции

Физика водных растворов

21-23 ноября 2022 г

г. Москва
2022

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

Тезисы докладов 5-й всероссийской конференции «Физика водных растворов». – 2022. – 100 с.

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

Организатор конференции

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

Председатель конференции

академик РАН И.А. Щербаков

Председатель программного комитета конференции

Г.А. Ляхов, ИОФ РАН

Программный комитет:

Н.Ф. Бункин, МГТУ им. Баумана
С.В. Гудков, ИОФ РАН
Н.В. Пеньков, ФИЦ ПНЦБИ РАН
С.М. Першин, ИОФ РАН
Г.А. Шафеев, ИОФ РАН

Д.Л. Тытик, ИФХЭ РАН
В.И. Лобышев, МГУ им. М.В.
Ломоносова
В.Н. Очкин, ФИАН
Л.Л. Чайков, ФИАН

Организационный комитет:

В.И. Пустовой, ИОФ РАН - председатель
Н.П. Хакамова, ИОФ РАН

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

ISBN 978-5-6048945-2-1



© ООО "МЕСОЛ", 2022

© Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 2022

Содержание

• Доклад И.А. Щербакова	2
• <i>Report of Ivan Shcherbakov</i>	
• Пленарные	3
• <i>Plenary</i>	
Секция • Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов	9
• <i>Study of external action on aqueous solutions</i>	
Секция • Модели строения и химической кинетики водных растворов	
• <i>Models structure and chemical kinetics of aqueous solutions</i>	23
Секция • Водные растворы в материаловедении -	
• <i>Aqueous solutions in materials science</i>	33
Секция • Водные растворы в биологических системах	
• <i>Aqueous solutions in biological systems</i>	40
Секция • Методы исследования водных растворов	
• <i>Methods for study of aqueous solutions</i>	54
Секция • Постерная секция	
• <i>Poster section</i>	79

Пероксид водорода как биомаркер патологии в биологических системах

Е. Степанов, И. Щербаков

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

ivan11444@mail.ru

EugeneStepanov@yandex.ru

Важную роль в процессах, происходящих в биологических объектах, включая организм человека, играют активные формы кислорода и участвующие в процессе их трансформации молекулы пероксида водорода (H_2O_2). В последнее время исследованию таких процессов уделяется большое внимание. Так, например, существуют предположения, что сезонные инфекционные заболевания могут быть связаны с генерацией молекул перекиси водорода в дождевой воде [1]. Рассматриваются различные механизмы этого процесса [2-6]. В то же время в научной литературе высказываются предположения о том, что целый ряд социально значимых заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера и Паркинсона, онкология органов дыхания, астма, фиброзы легочной ткани, сопровождаются повышением содержания пероксида водорода в клетках организма и, следовательно, может наблюдаться в биологических жидкостях и выдыхаемом воздухе [7]. Подтверждение этих предположений требует точной информации о концентрации молекул перекиси водорода в жидком и газообразном состоянии, а также о ее изменениях при различных внешних воздействиях. Особой проблемой является возможность дифференциации различных патологий. Настоящий обзор посвящен анализу возможных подходов к решению этой задачи.

- [1] J.K. Lee, K.L. Walker, H.S. Han, J. Kang, F.B. Prinz, R.M. Waymouth, H.G. Nam, R.N. Zare, Spontaneous generation of hydrogen peroxide from aqueous microdroplets, *Proc Natl Acad Sci USA*, 116(39), 19294-19298, (2019).
- [2] I.A. Shcherbakov, Current Trends in the Studies of Aqueous Solutions. *Phys. Wave Phen.* **30**, 129-134 (2022).
- [3] G.A. Lyakhov, V.I. Man'ko, I.A. Shcherbakov, Action of Classical Fields on Quantum Systems within the Schrödinger–Robertson Uncertainty Relation. *Phys. Wave Phen.* **30**, 169-173 (2022)
- [4] G.A., Lyakhov, V.I., Man'ko, N.V. Suyazov, I.A. Shcherbakov, M.A. Shermeneva, Physical Mechanisms of Activation of Radical Reactions in Aqueous Solutions under Mechanical and Magnetic Effect: Problem of Singlet Oxygen. *Phys. Wave Phen.* **30**, 174-181 (2022)
- [5] D. Nguyen, S.C. Nguyen, Revisiting the Effect of the Air-Water Interface of Ultrasonically Atomized Water Microdroplets on H_2O_2 Formation, *J Phys Chem B.*, 126, 3180-3185, (2022).
- [6] A.Jr. Gallo, N.H. Muszkopf, X. Liu, Z. Yang, J. Petry, P. Zhang, S. Thoroddsen, H. Im, H. Mishra, On the formation of hydrogen peroxide in water microdroplets. *Chem Sci.* 13, 2574-2583, (2022).
- [7] M. Moßhammer, M. Kühl, K. Koren, Possibilities and Challenges for Quantitative Optical Sensing of Hydrogen Peroxide, *Chemosensors*, 5, 28, (2017).

- **Пленарные**

Aquaphotomics: Water Spectral Pattern Dynamics as Multidimensional Integrative Biomarker

Roumiana Tsenkova

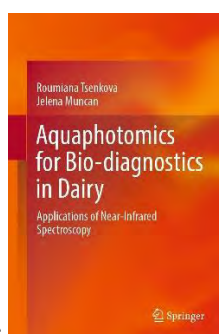
Kobe University, Japan

rtsen@kobe-u.ac.jp

www.aquaphotomics.com

Aquaphotomics is a new science and technology multidisciplinary platform based on the finding that water molecular system is a network of dynamically restructuring water molecular conformations that can be described by its least invasive near infrared spectral pattern. Aquaphotomics has been introduced in 2005 when specific water absorbance regions existing under the envelope of the first overtone of water have been discovered. Later on, it has been shown that each of those bands is related to specific water structure leading to respective function of the studied biological or aqueous systems. The non-invasively acquired spectra of various biological and aqueous systems including real time spectral monitoring data in the near – infrared range of the EM spectra have been analyzed further with multivariate analysis and specific water spectral pattern of each respective system has been identified. It has been discovered that the spectral pattern over the always neglected highly absorbing water frequencies ranges can be used as a multidimensional biomarker for disease diagnosis, quality evaluation and identification of biological and aqueous systems and their functionalities. Complementarity and consistency of the results have been observed when water spectra have been analyzed over other ranges of the whole EM spectra.

The discovery that water – light interaction when acquiring spectra could be used as an additional perturbation to the water matrix in the sample lead to the development of a new type spectrophotometer which can acquire spectra with free choice of the starting light frequency, free order of frequencies and light intensity. The spectrophotometer can be used as a tool to restructure water molecular matrix in a desired way, too, making it an automated system for water design, too.



The book dealing with this subject is available
<https://link.springer.com/book/10.1007/978-981-16-7114-2>

Мультиядерные исследования в МРТ и локальной ЯМР спектроскопии: роль магнитного изомера H₂O

Ю.А. Пирогов

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет
Ленинские горы, 1, стр.2, Москва, 119991, Россия*

yupi937@gmail.com

Рассмотрены новые подходы к МРТ на ядрах тяжелее протона. Целью использования визуализации тяжелых ядер является обнаружение безводородных (без уединенно протонных) тканей и фарм-препаратов внутри организма *in vivo*. В отличие от традиционных подходов в МРТ, основанных на формировании ЯМР отклика протонов [1], имеется острая необходимость визуализации тканей и вводимых в организм фармпрепаратов, не содержащих атомы водорода, но знание о локализации которых требуется для решения диагностических и терапевтических задач. Важно знать, например, где локализуются фторсодержащие препараты - кровезаменитель Перфторан®, контрастирующие газы в МРТ пульмонологии и др. Аналогичная проблема возникает при обнаружении ядер ²³Na, ¹³C, ³¹P, ²H и других в составе тканей и препаратов, особенно ²³Na, влияющих на уровень кровяного давления, заболевания почек, возникновение диабета. Представляет интерес получение гиперполяризованного состояния ядер ¹²⁹Xe, ³⁶Kr, ³He, ¹³C, ²⁹Si, позволяющее усилить сигналы МРТ на 4-5 порядков и обеспечить высококонтрастные изображения МРТ [2]. Однако процедуры приготовления гиперполяризованного состояния технологически сложны и дорогостоящи, поэтому одновременно идут поиски других эффективных способов МРТ визуализации, не требующих регистрации столь высоких как гиперполяризованные сигналов.

В случае визуализации дыхательных путей альтернативой гиперполяризационному подходу является использование фторсодержащих газов - при настройке на ларморову частоту фтора-19 можно уверенно регистрировать сигналы от газов гексафторида серы, перфторциклобутана или октафторциклобутана. Никаких подготовительных процедур, кроме подачи дыхательной смеси фторсодержащего газа с кислородом, осуществлять при этом не требуется. При пандемии COVID-19 и необходимости многократного контроля коронавирусной пневмонии легких стало особенно важным использовать МРТ на ядрах фтора взамен рентгеновской КТ, систематическое применение которой противопоказано [3].

Мощным методом, который развивается в области МРТ и на протонах (ядрах водорода) и на тяжелых ядрах, является локальная ЯМР спектроскопия, которая позволяет определять молекулярную структуру выделенного градиентными магнитными полями малого объема (воксела) сканируемого объекта. Этот метод позволяет осуществлять неинвазивное, т.е. без хирургического вмешательства, измерение молекулярных характеристик ткани в пределах выделенного воксела и судить о ее нормальном или патологическом состоянии.

Особый интерес представляют исследования молекулярной структуры водных сред, в которых может нарушаться нормальное соотношение пара- и орто-изомеров H₂O. Проведенные методами четырех-фотонной оптической и ЯМР спектроскопии измерения показали, что в ряде случаев, например, при кавитационном возмущении содержание орто-компоненты водной среды может существенно (в эксперименте [4] до 17%) увеличиваться.

Выполненные исследования были поддержаны грантами РФФИ 19-29-10015 и 20-52-10004, а также Междисциплинарной научно-образовательной школой МГУ «Фотонные и квантовые технологии. Цифровая медицина».

- [1] Н.В. Анисимов, С.С. Батова, Ю.А. Пирогов, Магнитно-резонансная томография: управление контрастом и междисциплинарные приложения / Под ред. Ю.А. Пирогова.- М.: МАКС Пресс (2013).
- [2] СуперМРТ // Сборник презентаций участников российско-британского семинара "Перспективы гиперполяризационной МРТ в прецизионной медицине".- М.: МГУ имени М.В. Ломоносова (2018).
- [3] O.S. Pavlova, N.V. Anisimov, L.L. Gervits, M.V. Gulyaev, V.N. Semenova, Yu.A. Pirogov, V.Ya. Panchenko, 19F MRI of human lungs at 0.5T using octafluorocyclobutane (C4F8), Magnetic Resonance in Medicine, 00: 1-7 (2020).
- [4] S.M. Pershin S.M., N.F. Bunkin, N.V. Anisimov, Yu.A. Pirogov. Water Enrichment by H₂O ortho-Isomer: Four-Photon and NMR Spectroscopy, Laser Physics, v. 19, 410-413 (2009).

News about the water bridge, charged water and an electrically induced liquid-liquid phase transition

Elmar Fuchs

*European centre of excellence for sustainable water technology “Wetsus”,
the Netherlands*

When high voltage is applied to pure water, a number of phenomena can occur. Among those is a famous experiment of Sir William George Armstrong, which is more than 100 years old: the so-called “floating water bridge”. In this presentation, a summary of the electrodynamics, the electrochemistry, and the molecular physics involved in this phenomenon is presented, including a more detailed analysis of the role of the electrolytic protons.

О механизмах действия ЭМ полей на состояние жидкой воды

В.Н. Бинги

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва 119991, ул. Вавилова, 38, Россия

vnbin@mail.ru

В настоящее время накоплено много фактов о действии электромагнитных полей на био- и водные системы. Наиболее парадоксальным выглядит действие очень малых вариаций квазипостоянного магнитного поля. С одной стороны, для этих эффектов до сих пор не установлена даже первичная молекулярная мишень действия магнитного поля. С другой стороны, ясно, что магнитное поле может действовать только на магнитные моменты. Этот факт делает разумным поиск первичного механизма магнитного действия общего как для биосистем [1], так и для водных растворов веществ. Носителей магнитных моментов в организмах и водных системах не много – это спиновые и орбитальные моменты электронов, протонов и других магнитных ядер, а также моменты, порожденные вращением многочастичных молекулярных систем с распределенным зарядом. Перечислены предложенные в разное время механизмы действия магнитных полей на организмы и объяснено, какие из них являются перспективными. Рассмотрены особенности молекулярного действия низкоинтенсивных магнитных полей, приведены некоторые общие соотношения для такого действия.

Механизм действия магнитного поля на воду имеет прямое отношение к изменениям свойств многократно разбавленных водных систем, что установлено экспериментально. Магнитный фактор рассматривается как один из перспективных, способных привести ясность в причины наблюдаемого биологического действия многократно разбавленных растворов, – действия, на котором основана гомеопатическая терапия.

Особый интерес вызывают сообщения о похожем действии разбавленных растворов и конденсированных препаратов на их основе. Если такое действие действительно имеет место, долго оставаясь необъясненным и противоречивым, то это указывает на необычайную общность явления, и, возможно, на необходимость привлечения, – в дополнение к научному методу, – объяснительных возможностей метафизики [2].

[1] V.N. Binhi and A.B. Rubin. Theoretical concepts in magnetobiology after 40 years of research. Cells, 11, p. 274, (2022).

[2] В.Н. Бинги. Принцип воспроизводимости и современная наука. Вестник РФО, 1(85), стр. 67–69, (2018).

Роль редокс-регуляции клеток в норме и патологии

И.Ю. Петрушанко

Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН, 119991, Москва, ул. Вавилова, 32

irina-pva@mail.ru

В основе внутриклеточной редокс-регуляции лежит изменение функционирования белков в ответ на изменение окислительно-восстановительного (редокс) статуса клеток, который определяется соотношением восстановленных и окисленных форм молекул. Процессы окисления и восстановления являются ключевыми для жизнедеятельности клеток, на них основан метаболизм, дыхание, фотосинтез, а также защитные и адаптационные механизмы. Для существования и функционирования клетке необходимо поддерживать определённый баланс восстановленных и окисленных форм молекул. Внутриклеточный редокс-потенциал ниже внеклеточного редокс-потенциала и зависит от типа клетки и стадии ее развития.

Основными участниками редокс-регуляции клеток являются низкомолекулярные тиолы, газотрансмиттеры - H_2S , NO , активные формы кислорода и азота, $NADPH$ и ферменты антиоксидантной системы. В клетках млекопитающих основным низкомолекулярным тиолом является трипептид глутатион. Соотношение количества восстановленного (GSH) и окисленного глутатиона (GSSG) является индикатором редокс-статуса клетки. Физиологические концентрации GSH в цитозоле существенно выше (1–10 мМ), чем GSSG (50–500 мкМ), но при развитии окислительного стресса соотношение GSH/GSSG может снижаться до единицы [1]. Редокс-регуляция активности белков обусловлена в большинстве случаев обратимыми окислительными модификациями тиоловых групп: сульфенированием (S–OH), сульфгидрированием (S–SH), глутатионилированием (S–SG) – присоединением глутатиона к тиоловой группе белка и нитрозилированием (S–NO). Нитрозилирование и сульфенирование часто служат предшественниками глутатионилирования. Этой модификации подвержены самые разные белки – от ионных транспортеров до транскрипционных факторов, и она играет крайне важную роль в редокс-регуляции клеток при их адаптации [2]. Так, нами было обнаружено, что глутатионилирование определенных остатков цистеина каталитической субъединицы Na,K -АТФазы при гипоксии приводит к ингибированию фермента, позволяя предотвратить быстрое истощение АТФ [3, 4]. Стрессовые факторы вызывают глутатионилирование гемоглобина, что меняет сродство к O_2 .

В докладе будет рассмотрена редокс-регуляция функций белков в различных типах клеток в норме и при патологиях, сопровождающихся нарушением редокс-статуса, таких как онкологические, нейродегенеративные, сердечно-сосудистые, легочные и инфекционные заболевания. В частности, с повышенной антиоксидантной способностью связана устойчивость к терапии многих злокачественных заболеваний, а также антибиотикорезистентность ряда бактерий. Понимание механизмов редокс-регуляции таких клеток позволит создать препараты, снижающие их адаптационный потенциал, и увеличить их чувствительность к имеющимся лекарственным препаратам.

Крайне актуальным является вопрос о согласованной редокс-регуляции различных систем в клетке. Его решение осложняется тем, что в различных компартментах клетки редокс-статус может отличаться и изменяться с различной скоростью, кроме того, разные типы клеток, в зависимости от своей функциональной нагрузки, характеризуются различными редокс-ответами на одни и те же стимулы. В настоящее время мы находимся в самом начале пути к пониманию сложной и многопараметрической системы редокс-регуляции клеток. Знание особенностей внутриклеточных окислительно-восстановительных реакций, протекающих в водных растворах, необходимо для дальнейшего продвижения вглубь этой интересной области.

1. F.Q. Schafer, and G.R. Buettner, Redox environment of the cell as viewed through the redox state of the glutathione disulfide/glutathione couple, *Free Radic. Biol. Med.*, 30, 1191-1212, (2001).

2. J.J. Mieyal, M.M. Gallogly, S. Qanungo, E.A. Sabens and M. D. Shelton, Molecular mechanisms and clinical implications of reversible protein S-glutathionylation. *Antioxid. Redox. Signal.* 10, 1941–1988, (2008).

3. I.Y. Petrushanko, S. Yakushev, V.A. Mitkevich, Y.V. Kamanina, R.H. Ziganshin, X. Meng, A.A. Anashkina, A. Makhro, O.D. Lopina, M. Gassmann, A.A. Makarov and A. Bogdanova, S-glutathionylation of the Na,K -ATPase catalytic α subunit is a determinant of the enzyme redox sensitivity, *J. Biol. Chem.*, 287(38):32195-205 (2012).

4. I.Y. Petrushanko, V.A. Mitkevich, V.A. Lakunina, A.A. Anashkina, P.V. Spirin, P.M. Rubtsov, V.S. Prassolov, N.B. Bogdanov, P. Hänggi, W. Fuller, A.A. Makarov, A. Bogdanova, Cysteine residues 244 and 458-459 within the catalytic subunit of Na,K -ATPase control the enzyme's hydrolytic and signaling function under hypoxic conditions, *Redox. Biol.*:310-319, (2017).

- **Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов**

Эволюция высокочастотной электропроводности итерационной серии разбавленных растворов L и D аминокислот. Влияние гипомангнитного поля

В.И. Лобышев, Е.В. Семенова

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

Целью работы является выяснение возможности обнаружения различий в физико-химических свойствах неравновесных сильно разбавленных растворах хирально чистых аминокислот, приготовленных по технологии итерационного разбавления с последующей интенсивной механической встряской образцов. Исследовали растворы простейших L и D аминокислот от Sigma-Aldrich – аланина, валина и треонина, обладающих радикалами CH_3 , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ и $\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ соответственно. Сначала готовили исходный раствор с концентрацией 10^{-2} М. Затем этот раствор разбавляли в 100 раз наполовину заполняя стеклянный флакон объемом 20 мл и интенсивно встряхивали, повторяя эту процедуру последовательно N раз. Первому раствору, прошедшему эту итерационную процедуру, присваивали номер N1. Для корректного сравнения электрических характеристик L- и D- аминокислот готовили две параллельных серии образцов так чтобы образцы с одинаковой степенью разбавления минимально различались по времени приготовления, т.е. LN1 и DN1, затем LN2 и DN2, и т.д. Обе серии хранили на столе в закрытых картонных коробках. Аналогично, для исследования влияния гипомангнитного поля готовили для одной из аминокислот две параллельные серии образцов, т.е. готовили два образца N1, затем два образца N2 и т.д. Образцы одной из серий сразу после приготовления помещали в камеру с ослабленным магнитным полем, образцы параллельно приготовленной серии хранили в закрытой картонной коробке в обычных условиях.

Электропроводность и диэлектрическую проницаемость измеряли в кювете с цилиндрическими титановыми электродами с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 65120 BD1 (Великобритания) в широком диапазоне частот 20 Гц – 10 МГц. Для приготовления растворов использовали воду I класса MQ с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см, полученную очисткой дистиллированной воды аппаратом Simplicity (Merck Millipore, Germany). Для экспериментов с гипомангнитным полем использовали самодельную прямоугольную камеру из аморфного железа с обмоткой размагничивания. Внутренние размеры камеры 10*10*48 см. Величину магнитного поля измеряли 3-х векторным миллигауссметром MR 3 (США). Образцы помещали в область максимально однородного поля, которое варьировало в этой зоне за время хранения образцов от 0,78 до 2,00 мГс. Хранившиеся образцы повторно измеряли для определения длительной эволюции характеристик растворов, связанных с процессами самоорганизации в растворе.

Как и в случае растворов диклофенака обнаружена сложная немонотонная зависимость проводимости вплоть до N=33, где уже при $N \geq 10$ понятие концентрации растворяемого вещества теряет смысл, что означает несомненную роль технологии приготовления образцов [1, 2]. Релаксационные процессы, а также инкремент диэлектрической проницаемости в исследованных растворах не наблюдали, что говорит об отсутствии самоорганизующихся мезочастиц с большими дипольными моментами. Проведен корреляционный анализ паттернов электропроводности серии разбавлений. Существенного различия в паттернах L и D всех трех аминокислот не обнаружено. В противоположность результатам, полученным ранее [1, 2], за время хранения образцов электропроводность не возрастает, но уменьшается, причем в меньшей степени в условиях гипомангнитного поля.

[1] V.I. Lobyshev, Dielectric Characteristics of Highly Diluted Aqueous Diclofenac Solutions in the Frequency Range of 20 Hz to 10 MHz/ Physics of Wave Phenomena, 2019, Vol. 27, No. 2, pp. 119–127. DOI: 10.3103/S1541308X19020067

[2] V.I. Lobyshev, Evolution of High-Frequency Conductivity of Pure Water Samples Subjected to Mechanical Action: Effect of a Hypomagnetic Field. Physics of Wave Phenomena, 2021, Vol. 29, No. 2, pp. 98–101. DOI: 10.3103/S1541308X21020084

Влияние режима встряхивания на характеристики спонтанной хемилюминесценции водных растворов белков

Д.А. Серов, М.Е. Асташев

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва.
e-mail: dmitriy_serov_91@mail.ru

Хемилюминесценцией называется свечение вещества, вызванное протекающими в нём химическими превращениями. Воде и водным растворам свойственна спонтанная хемилюминесценция. Ранее в литературе было описано явление активации процесса спонтанной хемилюминесценции воды при встряхивании с последующим спадом и выходом на стационарный уровень [Gudkov et al., 2020, doi: 10.3390/ijms21218033]. Однако, возникает два, на наш взгляд, интересных вопроса. Первый – каким образом спонтанная хемилюминесценция воды зависит от частоты, амплитуды и длительности встряхивания. Второй – как встряхивание может влиять на хемилюминесценцию водных растворов сложных молекул, например, белков.

Цель работы — исследование зависимости спонтанной хемилюминесценции деионизованной воды и раствора альбумина от условий механического воздействия (частоты, амплитуды и времени действия).

Исследование выполнено на деионизованной воде и водном растворе бычьего сывороточного альбумина (BSA) 1 мг/мл (ПанЭко, Россия). Встряхивание с заданными параметрами осуществляли с помощью разработанной нами машины. Нами были применены следующие варианты вибрационного воздействия: частота 10 или 30 Гц, амплитуда колебаний 4,6 или 23 мм, длительность встряхивания 15 или 60 секунд. После механического воздействия регистрировали хемилюминесценцию воды на разработанном нами хемилюминометре, оснащённом тремя фотоэлектрорумножителями (ФЭУ, РМТ), в течение 3 мин.

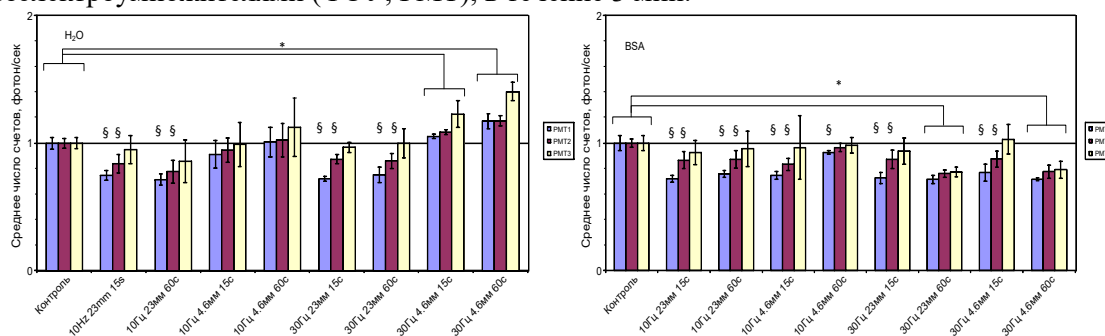


Рис. 1. Зависимость нормированной средней интенсивности спонтанной люминесценции деионизованной воды (панель) и водного раствора BSA 1 мг/мл (правая панель) от режима вибрационного воздействия. Данные нормированы на контроль, принятый за 1. Данные представлены в виде средних значений \pm стандартное отклонение. § - $p < 0,05$ против варианта без тряски (контроль), * - $p < 0,05$ между вариантами, выделенными горизонтальными скобками. t-критерий Стьюдента. РМТ1, 2 или 3 – ФЭУ 1, 2 или 3.

В случае воды, вибрационное воздействие с размахом 23мм вызывало снижение среднего числа счетов по сравнению с контролем (Рис. 1). При этом выраженность эффекта не зависела от времени и частоты вибрационного воздействия. Встряхивание с частотой 30 Гц и размахом 4.6 мм увеличивало среднее число счётов фотонов. Следовательно, спонтанная хемилюминесценция воды в большей степени зависит от амплитуды и длительности механического воздействия, чем от его частоты. В случае раствора BSA 1 мг/мл все режимы встряхивания снижали среднее число счётов фотонов по сравнению с контролем (Рис. 2). Наиболее выраженные эффекты наблюдались при режимах с амплитудой 23 мм и/или частотой 30 Гц. Зависимость от времени наблюдалась при режиме с максимальным размахом 24 мм и частоте 30 Гц. Следовательно, спонтанная хемилюминесценция водных раствором белков в большей степени зависит от размаха и частоты колебаний и в меньшей – от длительности воздействия.

[1] S.V. Gudkov, N.V. Penkov, I.V. Baimler, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, A.V. Simakin, R.M. Sarimov, I.A. Scherbakov, Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions, International Journal of Molecular Sciences, 21, 8033,(2022).

Кислотно-основные характеристики водных суспензий глинистых частиц, подвергшихся воздействию температуры и СВЧ-обработке

О.Н. Каныгина, О.П. Кушнарeva

Оренбургский государственный университет, 460018, г. Оренбург, просп. Победы, 13
olga8-11@yandex.ru

Суспензии глинистых минералов обладают собственным значением рН, которое несет определенную информацию об их химическом составе и поверхностных зарядах.

Эффект, оказываемый на рН глинистых суспензий высокотемпературной обработкой или действием СВЧ-поля, изучали на образцах природной каолиновой и монтмориллонит содержащей глин.

Предварительно пробы просушивали до постоянной массы, измельчали, просеивали с помощью сита с диаметром ячеек $d = 160$ мкм. Режимы воздействий – ступенчатый (последовательный) обжиг (от 300 до 900 °С) в муфельной печи; СВЧ-обработка в течение 600 секунд с использованием печи марки Samsung M 1711 NR при рабочей частоте 2.45 ГГц и выходной мощности 750 Вт. Исследование рН суспензий глины, подвергнутой обжигу, было проведено потенциометрическим методом.

Результаты измерений рН каолиновой (К) и монтмориллонитовой (М) глины представлены в таблице 1, графическая зависимость показана на рисунке 1.

Таблица 1 - Изменение рН образцов после температурного воздействия

Глина	К	М
Исходное состояние	9,52	8,90
Сушка, 140°С	9,19	8,12
300°С	8,71	8,25
500°С	8,30	8,57
700°С	12,33	12,14
800°С	12,43	12,44
900°С	12,47	12,46
СВЧ-поле	8,51	6,86

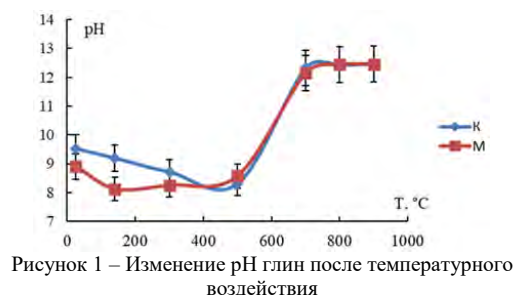


Рисунок 1 – Изменение рН глин после температурного воздействия

Более выраженные основные свойства у каолиновой глины связаны с высоким по сравнению с монтмориллонитовой глиной содержанием оксидов магния и кальция. Первый этап – сушка – снижает кислотность обеих глин на 0,33 и 0,78 для каолиновой и монтмориллонит содержащей глин соответственно. По мере повышения температуры обжига значения рН изменяются сложным образом. После обжигов при 300 и 500 °С они снижаются на 1,22 для каолиновой глины и на 0,47 для монтмориллонит содержащей глины и практически выравниваются. В интервале от 500 °С до 700 °С наблюдается существенное возрастание рН, для обеих глин: на 4,0 и 3,67 единиц для каолиновой и монтмориллонит содержащей глин. В интервале температур значения 700 – 900 °С рН изменяются незначительно и выравниваются до 12,47. Снижение рН при нагреве до 500 °С связано с удалением кристаллизационной и адсорбционно связанной воды. В интервале от 500 до 700 °С происходит фазовый переход у кварца, каолинит превращается в метакаолинит, происходит удаление структурной воды и многие другие процессы [1]. В интервале температур 700 – 900°С значительных новых фазовых превращений не происходит, величины поверхностных зарядов не изменяются.

СВЧ-обработка вызвала более глубокие и неожиданные изменения. В суспензиях обеих глин отмечается снижение рН (в каолиновой глине около единицы, для монтмориллонитовой – почти на две). Фактором, обуславливающим наблюдаемое явление, служат также фазовые превращения, установленные авторами [2] на основании рентгенофазового анализа.

[1] Каныгина О.Н., Четверикова А.Г., Лазарев Д.А., Сальникова Е.В. Высокотемпературные фазовые превращения в железосодержащих глинах Оренбуржья – Вестник Оренбургского государственного университета, № 6, с. 113-118, (2010).

[2] Каныгина О.Н., Филяк М.М., Четверикова А.Г., Фазовые превращения в природной глине, обусловленные воздействием микроволнового излучения в воздушной и влажной средах. - Неорганические материалы, том 54, № 9, с. 955–960, (2018).

Преращения водных растворов гидролизного лигнина в условиях повышенных давления и температуры

Боброва Н.А.^{1,2}, Богдан Т.В.^{1,2}, Мишанин И.И.², Коклин А.Е.², Богдан В.И.^{1,2}

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

2 -Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 47

nat.bobrowa@yandex.ru

Лигнин представляет собой нерегулярный гетерогенный ароматический полимер, мономерными звеньями которого являются фенилпропановые единицы. Лигнин является частью древесины и растений, и в настоящее время рассматривается как ценный возобновляемый ресурс для целей химической промышленности, создания биотоплива, медицинских материалов. Для целей практического использования лигнина его деполимеризацию проводят в две стадии. Первая – получение водных экстрактов; вторая – трансформация полученных экстрактов.

Целью настоящей работы являлось исследование превращений водных растворов гидролизного лигнина в условиях повышенных температур и давления. В качестве образца гидролизного лигнина использовали медицинский препарат «Полифепан» (тщательно очищенный лигнин) (САЙНТЕК ЗАО, Россия), в форме порошка, содержащий 900 мг чистого лигнина на 1 г. Ранее мы исследовали превращения гидролизного лигнина в интервале температур 320 – 650°C и давлении 30 МПа [1]. В настоящей работе исследования проводились в интервале 320 – 800°C и давлении 10 МПа. Эксперимент проводился в 2 стадии: обработка лигнина гидролизного и пропускание экстракта через проточный реактор. Получение экстрактов проводилось в соответствии с методикой, описанной в работе [2]. Обезвоженный гидролизный лигнин подвергали термическому пиролизу в водной среде в автоклаве Pаг 600 при температуре 250°C в течение 4 ч при перемешивании 600 об/мин в инертной среде Ar при давлении 8 МПа. ВЭЖХ проводили на колонке Phenomenex Luna C18(2) с УФ- детектором на длине волны 290 нм, в качестве элюента использовали смесь вода/ацетонитрил с соотношением 1/1. Конверсию лигнина в СКВ определяли по убыли суммарных пиков ВЭЖХ. ГПХ осуществляли с помощью прибора «Agilent 1100» на колонке «PSS MCX analytical 1000A» (диаметр 8 мм, длина 300 мм), размер частиц 5 мкм (паспортный рабочий диапазон 0.2—110 кДа), элюент — 0.05 М водный раствор NaNO₃, скорость подачи элюента 0,5 мл•мин⁻¹, объем пробы 20 мкл. Хроматограф снабжён ультрафиолетовым детектором, измерение проводили при длине волны 290 нм.

Методами ГЖХ, ГЖХ-МС определен состав экстракта, преобладают гваякол (46 мг/л), кониферилловый спирт (9 мг/л) и ванилин (9 мг/л). Данные ВЭЖХ показывают, что при 350°C, 10 МПа, что соответствует субкритическому состоянию воды, происходит деполимеризация исходного лигнина с уменьшением молекулярно-массового распределения. При переходе к 650°C и 800°C и 10 МПа, что отвечает сверхкритическим условиям состояния воды, деполимеризация протекает интенсивно с образованием мономерных фенолов и газов. При 650°C в продуктах преобладают фенол (119 мг/л) и гваякол (233 мг/л).

[1] Н.А. Боброва, И.И. Мишанин, А.Е. Коклин и В.И. Богдан, Трансформация гидролизного лигнина в водной среде в суб- и сверхкритических условиях, Сверхкритические флюиды: Теория и Практика, 3, 19-24 (2021).

[2] A. E. Koklin, N. A. Bobrova, T. V. Bogdan, I. I. Mishanin and V. I. Bogdan, Conversion of phenol and lignin as components of renewable raw materials on Pt and Ru-supported catalysts, Molecules., 27(5), 1494 (2022).

Самоорганизация водных систем под воздействием низкоинтенсивного электромагнитного поля радиочастотного диапазона

Стась И.Е.

Алтайский государственный университет, г. Барнаул, пр. Ленина. 61

irinastas@gmail.com

К настоящему времени накоплен большой объём эмпирически установленных фактов, свидетельствующих о том, что вода, подвергнутая безреагентному воздействию различными физическими полями, приобретает аномальные свойства [1]. Данные свойства воды проявляются при сравнении её макрофизических и химических характеристик с соответствующими характеристиками её химического аналога — воды, не подвергнутой указанному воздействию.

Проведены исследования по измерению удельной электропроводности (УЭП), рН, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и поверхностного натяжения (ПН) деионизованной воды после воздействия на нее электромагнитного поля (ЭМП) в диапазоне частот 30 – 200 МГц. Воздействие на воду проводили в стеклянной ячейке емкостного типа (объем 100 см³) с аксиально расположенными электродами с помощью генератора высокочастотных сигналов ГЗ-19А (Россия). Выходная мощность генератора – 1 Вт, напряжение на электродах 20 - 22 В. Деионизованная вода имела следующие исходные показатели – УЭП = 1,00 мкСм/м; рН = 6,46; ОВП = 380 мВ, ПН = 72,7 мН/м.

Показано увеличение УЭП, рН и ПН воды, а также снижение ОВП в результате ее активации электромагнитным полем, зависящие от частоты поля и времени его воздействия. При воздействии поля $f = 140, 160$ и 200 МГц ($t_{\text{обл}} = 1$ час) УЭП возрастала на 65-75%, а при $f = 100$ и 120 МГц — на 210%. При других частотах увеличение УЭП составило 23-62%. Максимальное увеличение рН соответствовало частотам 90, 130, 160 и 200 МГц и составляло 0,34 — 0,40 ед. При увеличении времени воздействия ЭМП от 1 до 5 ч изменение свойств воды нарастало. Так, УЭП возрастала максимально в 3,5 раза по сравнению с необлученной водой (120 МГц), рН — на 0,52 ед. (90 МГц), ПН — на 4,2% (160 МГц); ОВП снижался на 78 мВ (150 МГц) при $t_{\text{обл}} = 5$ ч. Основные изменения указанных свойств происходили при увеличении времени активации воды ЭМП до 3-х часов.

После прекращения воздействия ЭМП свойства воды не только не возвращались к исходным значениям, но продолжали нарастать. Так, максимальное увеличение УЭП и рН через 7 суток фиксировалось для частоты 110 МГц. УЭП воды для данной частоты возросла по сравнению с неактивированной водой более, чем в 4 раза, а рН — на 0,66 ед. После прекращения облучения продолжали снижаться также значения ОВП воды — максимально на 60 — 86 мВ для частот 110, 120 и 150 МГц. Лишь для некоторых частот (120, 140, 150 и 170 МГц) наблюдалась частичная релаксация УЭП к исходным значениям, а для частоты 100 МГц — снижение рН на 0,1 ед. Однако к исходным значениям свойства активированной воды в течение недели и более не возвращались. ПН активированной воды на протяжении недели оставалось неизменным.

Исследовано влияние добавок активированной воды на УЭП неактивированной воды в соотношении 1÷99; 1÷9 и 1÷1. Установлено постепенное повышение УЭП воды (в течение недели) с добавками активированной воды. С увеличением объема добавки конечные значения УЭП неактивированной воды возрастали - на 60 – 80% при соотношении 1÷99 и на 200 – 400% при соотношении 1÷1. Добавки активированной воды привели к увеличению рН (на 0,2 – 0,4 ед.) и ПН (на 2 - 4 %), а также к снижению ОВП (на 80 – 100 мВ) неактивированной воды. Таким образом, были продемонстрированы кооперативные свойства воды, проявляющиеся в том, что изменение ее структуры под внешним воздействием транслируется в другие участки среды, не подвергавшиеся полевому воздействию.

[1] Стась И.Е., В.Ю. Чиркова, И.А. Штоббе Физико-химические процессы в электромагнитном поле ультравысоких частот. Барнаул, изд-во АлтГУ, 2015. 101 с.

Влияние активированной плазмой воды, как дополнительного источника азота, на рост и развитие культуры *Cucumis sativus* в контролируемых условиях

М.О. Пасхин¹, Д.В. Яныкин^{1,2}, Р.В. Победоносцев¹, В.И. Луканин¹, С.В. Гудков¹

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

2- Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук, ул. Институтская д. 3, 142290, Московская область, Россия
pashin.mark@mail.ru

Активированная плазмой вода (АПВ) используется в разных областях сельского хозяйства и пищевой промышленности: стерилизация семян перед посевом и хранением; улучшение посевных качеств семян; генерации активных форм кислорода, с целью дезинфекции и стерилизации водных сред, готовой продукции пищевой промышленности и удаление летучих органических соединений [1]. В нашей работы мы исследовали влияние дополнительного азота в АПВ на рост и развитие культуры *C. sativus*.

Для получения АПВ использовалась установка на основе технологического СВЧ плазмотрона [2]. Источником энергии служит коммерческий магнетрон мощностью 1,2 кВт, работающий на частоте 2,45 ГГц в режиме непрерывной генерации. СВЧ мощность от магнетрона. После получения АПВ мы смешивали следующие растворы: (1) без источника азота, (2) источником азота служит только минеральная форма азота, (3) источником азота служит только АПВ, (4) источником азота служат АПВ и минеральная форма азота.

В результате исследования мы установили, что на 25 сутки с момента посева АПВ как дополнительный источник азота к минеральной форме увеличивает общую площадь листовой поверхности растений в среднем на 25%, а количество хлорофилла в листьях на 50%. При этом не происходит никаких изменений в физиологических (транспирация и ассимиляция) и фотохимических показателях. АПВ, как единственный источник азота, плохо влияет на рост и развитие растений в сравнении минеральной формой азота. Общая площадь листовой поверхности и количество хлорофилла в листьях уменьшилось в 2 раза. В отсутствии азота растения не развивались, присутствовали явные признаки хлороза, листья были мелкие и содержали очень мало хлорофилла, по фотохимическим показателям растения находились на стадии гибели (Рис.1).



Рис.1. Влияние АПВ на рост и развитие *C. sativus*, слева-направо: без источника азота, АПВ-единственный источник азота, только минеральная форма азота, минеральная форма азота + АПВ.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что АПВ как дополнительный источник азота к минеральной форме может положительно влиять на рост и развитие растений, но как единственный источник азота является не лучшим вариантом для выращивания культуры *C. sativus*.

1. Park, D. P., Davis, K., Gilani, S., Alonzo, C. A., Dobrynin, D., Friedman, G., ... & Fridman, G. (2013). Reactive nitrogen species produced in water by non-equilibrium plasma increase plant growth rate and nutritional yield. *Current Applied Physics*, 13, S19-S29.
2. Arata, Y., Miyake, S., & Takeuchi, S. (1973). High power microwave plasma beam as a heat source (Report I): Microwave plasmotron in nitrogen gas. *Transactions of JWRI*, 2(1), 27-39.

Изучение влияния оптически-индуцированного лазерного пробоя на свойства белковых растворов

Е.И. Нагаев, Р.М. Саримов, Т.А. Матвеева, А.В. Симакин, И.В. Баймлер

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

nagaev_e@kapella.gpi.ru

Исследование влияния лазерного излучения на свойства белковых растворов является актуальной прикладной задачей. Связано это с тем, что лазеры активно применяются в медицине [1], особенно в хирургии [2]. Лазерные скальпели позволяют проводить операции с меньшими последствиями для пациента, особенно в сравнении с обычными стальными скальпелями. Исследование влияния взаимодействия лазерного излучения с белковыми растворами может быть полезно как для улучшения уже существующего оборудования, так и для создания нового.

В данной работе исследуется влияние лазерно-индуцированного оптического пробоя на свойства бычьего сывороточного альбумина (БСА) и лизоцима, полученного из куриных яиц. Водные растворы белков облучали на установке, подробно описанной в [3]. Был использован наносекундный Nd:YAG лазер с генерацией второй гармоники с длительностью импульса $\tau = 4$ нс, энергией импульса $E = 2$ мДж и частотой следования импульсов $\nu = 1$ кГц. Растворы облучали в течение 30 мин. После 5 и 30-минутных экспериментов по облучению растворы исследовали оптическими методами (абсорбционная спектроскопия, рефрактометрия, флуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия и рамановская спектроскопия). В экспериментах с лизоцимом так же измеряли активность на микрококках, измеряли флуоресценцию тиофлавина-Т и снимали спектры кругового дихроизма.

Во время экспериментов были зарегистрированы акустические волны. Было показано, что в обоих случаях физико-химические параметры пробоя слабо коррелируют с концентрацией белков в растворах. Результаты оптических измерений показали, что после облучения уменьшается поглощение раствора БСА в спектральном диапазоне, соответствующему аминокислотным остаткам. В экспериментах по динамическому рассеянию света (ДРС) показано, что пик, соответствующий белковым молекулам, уменьшается, а пики, соответствующие крупным агрегатам (>100 нм), растут. Рамановская спектроскопия показала, что имеет место уменьшение интенсивности на длине волны 1570 см⁻¹. Не было зарегистрировано существенных изменений в показателях преломления и форме флуоресцентных карт. В случае лизоцима интенсивность флуоресценции основного пика упала в ~ 2.7 раз. Наблюдался дополнительный пик флуоресценции, который связывают с образованием амилоидных фибрилл [4], но дальнейшие эксперименты по флуоресценции тиофлавина-Т и спектроскопии КД не показали наличия существенной концентрации фибрилл. Результаты ДРС не показали значительного сдвига первого пика распределения, однако, интенсивность пика, соответствующего агрегатам, выросла после 30-минутного воздействия. Данные позволяют предположить, что в обоих случаях имела место частичная денатурация белков.

[1] Tuchin V. V. Tissue optics and photonics: biological tissue structures //Journal of Biomedical Photonics & Engineering. – Т. 1. – №. 1. – С. 3-21. (2015)

[2] Hillenkamp F. Laser radiation tissue interaction //Health physics. – Т. 56. – №. 5. – С. 613-616. (1989)

[3] Nagaev E. I. et al. Effect of Laser-Induced Optical Breakdown on the Structure of Bsa Molecules in Aqueous Solutions: An Optical Study //Molecules. – 2022. – Т. 27. – №. 19. – С. 6752. (2022)

[4] Jesus C. S. H. et al. Using amyloid autofluorescence as a biomarker for lysozyme aggregation inhibition //Analyst. – Т. 146. – №. 7. – С. 2383-2391. (2021)

Сравнительный анализ оптических свойств ВР АТ к ИФНг, ВР воды и воды, используемых в качестве растворителя, при растворении в них таблетированных форм лактозных образцов методом ТГц спектроскопии

А.И. Князькова¹, А. Вотинцев¹, В.В. Николаев¹, Ю.В. Кистенев¹

1- Лаборатория Лазерного молекулярной имиджинга и машинного обучения, Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

a_knyazkova@bk.ru

Применение ТГц спектроскопии во временной области в задачах исследования процессов гидратации и дегидратации лактозы обосновывается ее чувствительностью к водонасыщению пористых сред и возможностью получать информацию о структурных свойствах биохимических соединений. Многие вращательные моды молекул находятся в диапазоне 0,1 – 10 ТГц [1]. В работе [1] обсуждалась трансформация молекулярной структуры органических кристаллов методом ТГц спектроскопии, которые свидетельствуют, в частности, о том, что данный подход обладает достаточной чувствительностью для обнаружения трансформации колебательного спектра с изменением молекулярной структуры. Так же данный метод используется и при изучении процесса растворения таблетированных форм препаратов [2].

Целью работы было исследовать трансформацию оптических характеристик лактозы в составе образцов в таблетированной форме в процессе их растворения. Изучались следующие образцы: лактоза, насыщенная высоким разведением (ВР) антител (АТ) к ИФНг; лактоза, насыщенная ВР воды очищенной; интактная лактоза. Под ВР подразумевается последовательное сотенное разбавление исходного раствора АТ в сочетании с интенсивным механическим воздействием на раствор на каждом шаге (≥ 12 шагов). Перед растворением таблетированные образцы измельчались в порошок. В качестве растворителя использовались водные растворы ВР АТ к ИФНг; ВР воды; вода очищенная. Изучение трансформации спектральных характеристик образцов проводили с использованием ТГц спектрометра T-Spec (EXPLA, Литва) в частотном диапазоне от 0,2 до 1,2 ТГц.

При анализе экспериментальных данных было установлено что использование ВР АТ к ИФНг в качестве растворителя значительно уширяет пик лактозы на частоте 0.53, что, вероятно, связано с более сильной активностью данного растворителя по сравнению с водой очищенной и ВР воды. Таким образом, показано, что водный раствор ВР АТ к ИФНг эффективнее других растворяет все тестируемые образцы лактозы.

[1] M. Walter, P. Plochcka, B. Fisher, H. Helm, P. UhdJepsen, Collective vibrational modes in biological molecules investigated by terahertz time - domain spectroscopy, Biopolymers: Original Research on Biomolecules, V.67, P.310-313 (2002).

[2] P. Bawuah, D. Markl, A. Turner, M. Evans, A. Portieri, D. Farrell, J.A. Zeitler, A Fast and Non-destructive Terahertz Dissolution Assay for Immediate Release Tablets, Journal of Pharmaceutical Sciences, 110(5), 2083–2092 (2021)

Роль спиновой изомерии молекул воды на динамику ее физико-химических свойств

А.В. Дроздов

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: da@biophys.ru

Ранее в работе [1] при исследовании физико-химических свойств воды было выявлено, что физические характеристики воды подчиняются определенным закономерностям. Во всех экспериментах, независимо от используемого метода молекулярно-структурного анализа (ИК-спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, кондуктометрия, СВЧ-радиометрия, ЯМР в магнитном поле Земли и др.), наблюдались близкие по значению и хорошо воспроизводимые периоды колебаний измеряемых величин. В воде наблюдается квазипериодическая динамика ее физико-химических свойств.

В последние годы вырос научный интерес к спиновой изомерии воды. Предпринимаются попытки, основываясь на факте существования орто- и пара-изомеров воды, дать объяснения влиянию факторов низкой интенсивности (магнитное поле) на свойства воды. В данной работе проведено сопоставления результатов, получаемых в наших экспериментах с результатами исследователей из других лабораторий.

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

Оценка влияния типа растворителя на оптические характеристики лактозы в составе таблеток в процессе ее растворения методом комбинационного рассеяния света

А. А. Самаринова¹, Г. Д. А. Лопес¹, Д. А. Вражнов¹, Ю. В. Кистенев¹

1- Лаборатория Лазерного молекулярной имиджинга и машинного обучения, Национальный исследовательский Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, 634050 Томск, Россия

alisasamarinova@gmail.com

Метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) света – современный метод, который активно применяют для анализа качества лекарственных препаратов [1]. КР-спектр представляет собой «молекулярный отпечаток пальцев» для каждой молекулы - набор полос, уникальный для каждой молекулы, который отражает ее колебательную структуру. Спектр комбинационного рассеяния света молекулы содержит ее уникальную вибрационную сигнатуру что позволяет определять наличие и концентрацию исследуемого вещества в смеси. Анализ изменения положения и интенсивностей отдельных полос КР-спектра позволяет определять структурные изменения исследуемого вещества [2]. Данный метод является неинвазивным и имеет широкое применение в диагностике органических соединений и контроле качества лекарственных препаратов [3]. Несомненным преимуществом КР-спектроскопии, является отсутствие сложной и долгой подготовки образцов. Объект может исследоваться в жидком, газообразном и твердом состоянии, а регистрация сигнала может проводиться с поверхности образца, а также от малого количества исследуемого объекта (концентрации порядка мкг/л) [3]. В данной работе проводили исследование трансформации оптических характеристик лактозы в составе образцов в таблетированной форме в процессе их растворения. Изучались следующие образцы: лактоза, насыщенная высоким разведением (ВР) антител (АТ) к ИФНг; лактоза, насыщенная ВР воды очищенной; интактная лактоза. Под ВР подразумевается последовательное сотенное разбавление исходного раствора АТ в сочетании с интенсивным механическим воздействием на раствор на каждом шаге (≥ 12 шагов). Перед растворением таблетированные образцы измельчались в порошок. В качестве растворителя использовались водные растворы ВР АТ к ИФНг; ВР воды; вода очищенная. Изучение трансформации спектральных характеристик образцов проводили методом КР-спектроскопии с помощью системы inVia Reflex (Renishaw, США).

Доказано, что три типа растворителя воздействуют на лактозу в составе таблетированных образцов по-разному. Например, ВР АТ к ИФНг проявил себя наиболее эффективным растворителем по сравнению с водой и ВР воды при растворении всех типов образцов до концентрации 20%, что было зарегистрировано по полосе на 518 см^{-1} , которая соответствует водородной связи при связывании воды молекулой лактозы. Разные группы образцов, растворенные в различных растворителях, обладают своими уникальными спектральными особенностями, из которых можно получить информацию о процессе растворения вещества.

[1] M.O. Amin, E. Al-Hetlani, I.K. Lednev. Detection and identification of drug traces in latent fingermarks using Raman spectroscopy, Sci Rep., Vol. 12, P. 1-9, (2022).

[2] S. Hassing. What is vibrational Raman spectroscopy: a vibrational or an electronic spectroscopic technique or both? // Modern Spectroscopic Techniques and Applications, P. 1-25, (2019).

[3] E. Smith and J. Dent. Modern Raman spectroscopy: a practical approach // John Wiley & Sons Ltd., P. 1-23, (2019).

О спектре периодов во временных рядах флуктуаций хемилюминесценции планарий и водных систем

В.А. Панчелюга¹, Х.П. Тирас¹, М.С. Панчелюга¹, К.Н. Новиков²

1 - ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, 142290, г. Пущино, ул. Институтская 3, Московская обл., Россия

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, биологический факультет, г. Москва, Россия

victor.panchelyuga@gmail.com

В работе [1] с использованием локального фрактального анализа методом всех сочетаний (МВС) [2] был найден спектр периодов в диапазоне от единиц минут до 120 мин который, впоследствии, был назван универсальным спектром периодов (УСП), т.к., было показано [1], что периоды, принадлежащие УСП могут быть найдены в флуктуациях процессов различной природы. В частности, УСП был обнаружен при исследовании временных рядов флуктуаций температуры тела мелких млекопитающих и птиц [3], в том числе, с разным уровнем обмена веществ [4].

В [3] было отмечено совпадение УСП с околочасовыми ритмами (ОР), традиционно считающимися эндогенными. Такое совпадение, с одной стороны, придает биологический смысл УСП-периодам, т.к., существует многочисленная литература, отражающая более чем полувековые исследования связи ОР с динамикой различных функциональных систем биологических организмов [5]. С другой стороны, такое совпадение смещает акцент с чисто эндогенной природы этих периодов в сторону поиска внешнего синхронизатора ОР.

О наличии такого синхронизатора говорят результаты [3-4], где показано, что УСП-периоды наблюдаются более отчетливо в случае анализа пространственно-разнесенных измерений, когда из временного ряда естественным образом элиминируются корреляции, связанные с локальным влиянием животных друг на друга. О внешней природе УСП говорит также его универсальность – одинаковый набор периодов наблюдается для качественно различных систем. Т.е., мы можем говорить о некотором внешнем воздействии, обуславливающем периоды, принадлежащие УСП.

В настоящей работе, в роли системы, позволяющей исследовать УСП, взяты регенерирующие планарии. Достаточно высокое временное разрешение, доступное при измерении хемилюминесценции планарий, позволяет использовать для исследования временных рядов флуктуаций МВС-метод. Жизнедеятельность планарий тесно связана с состоянием водной среды. Поэтому, вторым объектом, рассматриваемым в настоящей работе, являются флуктуации в водной среде.

- [1] Панчелюга В.А., Панчелюга М.С. Локальный фрактальный анализ шумоподобных временных рядов методом всех сочетаний в диапазоне периодов 1-115 мин // Биофизика, 2015, т.60, вып.2, с.395-410.
- [2] Панчелюга В.А., Панчелюга М.С. Фрактальная размерность и гистограммный метод: методика и некоторые предварительные результаты анализа шумоподобных временных рядов // Биофизика, 2013, т.58, вып.2, с.377-384.
- [3] М.Е. Диатроптов, В.А. Панчелюга, М.С. Панчелюга Динамика температуры тела у мелких млекопитающих и птиц в 10-120-минутном диапазоне периодов // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2020, т.169, №6, с.706-711.
- [4] Диатроптов М.Е., Панчелюга В.А., Панчелюга М.С., Сувор А.В. Околочасовые ритмы температуры тела у млекопитающих и птиц с разным уровнем обмена веществ // Доклады российской академии наук. Науки о жизни, 2020, т.494, №1, с.472-476.
- [5] Ultradian rhythms in life processes / David Lloyd, Ernest L. Rossi (Eds.) Springer-Verlag, 1992, 419p.

Влияние технологической обработки водных растворов на их излучательную способность

Г.О. Степанов¹, А.Ю. Макаров¹

1- ФГАОУ ВО РНИМУ им. Н.И. Пирогова Минздрава России, Россия, Москва 117997, Островитянова 1

stepg@yandex.ru

СВР долгое время не являлись предметом изучения современной науки, так как априори считалось, что умозрительно малые концентрации не могут обладать какой-либо активностью, поэтому результаты проведенных сравнительно недавно исследований, демонстрирующих наличие биологической активности СВР были восприняты критически [1]. Около 20 лет назад было показано качественное новое свойство СВР – способность воздействовать на исходное вещество (ИВ), что приводит к модификации свойств ИВ [2]. После данного открытия было сделано и в дальнейшем подтверждено предположение что активность СВР обусловлена не сохранением в них ИВ, а особой градуальной технологией их приготовления [2]. Чтобы подчеркнуть этот факт мы в дальнейшем будем говорить о технологически обработанных (ТО) разведениях. На сегодняшний день показано, что ТО разведения различных вещества отличаются как от ИВ, так и растворителя по классическим и квантовым свойствам: влияют на образование АФК, синглет-триплетные переходы [3,4], окислительно-восстановительные процессы, протекание ферментативных реакций.

Наиболее интригующим из всех выявленных свойств ТО разведений является способность к дистантным воздействиям, вероятно за счет показанной способности излучать в ИК-диапазоне [5], что свидетельствует о наличии у ТО разведений полевых свойств. В свое время Е.Б.

Бурлакова также предположила, что по своему действию ТО разведения близки к электромагнитным полям слабой интенсивности [6]. Условно «полевые» свойства приобретаются ТО разведениями при относительно малой внешней энергии, передаваемой им в ходе технологической обработки и требуют глубокого теоретического обоснования. Изучение дистантного воздействия ТО разведений может являться удобной моделью для изучения их природы.

Данное воздействие может экранироваться, модулироваться различными полями что позволяет предположить вклад поляризации донора и акцептора при дистантном действии. Дистантный эффект был исследован на разных уровнях организации: от квантового до клеточного [5,7,8]. Так, ТО антител к ИФН γ излучают в ИК диапазоне [5], изменяют структурированность водных растворов акцептора (ИФН γ) [7], который стимулируют выработку АФК нейтрофилами [8]. Дистантный эффект пропорционален количеству, поглощенного акцептором излучения [7,8]. Уже сегодня можно предложить несколько моделей дистантного воздействия ТО разведений:

1. Первая модель похожа на модель фотохимической реакции: дистантный эффект носит излучательный характер, пропорционален дозе поглощенного излучения.

2. Вторая – на индукционно-резонансный механизм, похожий на Фёрстеровский. Однако для него не характерны большие расстояния и излучательный характер.

В связи с тем, что при технологической обработке разведения ИВ приобретает большое количество новых свойств, возможно, что и природа дистантных эффектов ТО разведений является многофакторной, а значит данное свойство ТО может быть применено не только в медицине, но в других отраслях таких как электрохимия, материаловедение и др.

[1] Maddox J., Randi J., Stewart W.W. High-dilution experiments a delusion. Nature. V.334, 6180, C.28791 (1988)

[2] Epstein, O I et al. Membrane and synaptic effects of anti-S-100 are prevented by the same antibodies in low concentrations. Frontiers in bioscience: a journal and virtual library. 8, 79-84. (2003)

[3] Gudkov, S.V.; Penkov, N.V.; Baimler, I.V.; Lyakhov, G.A.; Pustovoy, V.I.; Simakin, A.V.; Sarimov, R.M.; Scherbakov, I.A. Effect of Mechanical Shaking on the Physicochemical Properties of Aqueous Solutions. Int. J. Mol. Sci., 21, 8033 (2020)

[4] Shcherbakov, I.A. Current Trends in the Studies of Aqueous Solutions. Phys. Wave Phen. 30, 129-134 (2022)

[5] Penkov N and Penkova N Analysis of Emission Infrared Spectra of Protein Solutions in Low Concentration Front. Phys. 8, 624779 (2020)

[6] Бурлакова Е. Б., Конрадов А. А., Мальцева Е. Л. Действие сверхмалых доз биологически активных веществ и низкоинтенсивных физических факторов. Химическая физика. 22 (2), 21-40 (2003).

[7] Penkov, N. Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFN γ Aqueous Solution. Pharmaceutics 13, 1864 (2021)

[8] Novikov, V.V.; Yablokova, E.V. Interaction between Highly Diluted Samples, Protein Solutions and Water in a Controlled Magnetic Field. Appl. Sci., 12, 5185 (2022)

- **Модели строения и химической кинетики водных растворов**

Жесткость/мягкость сетки водородных связей в водном растворе как фактор устойчивости и лабильности системы

Ю.В. Новаковская

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, Москва, 119991 Россия*

jnovakovskaya@gmail.com

Вода как растворитель характеризуется уникальной системой водородных связей между молекулами (традиционно именуемой сеткой водородных связей), которая охватывает практически все молекулы и при этом достаточно лабильна. С точки зрения электронного строения устойчивость этой сетки и одновременно скоррелированность, например, колебательных состояний отдельных молекул обусловлена смешанным σ/π характером водородных связей, обеспечивающим эффект сопряжения при чередовании водородных и ковалентных связей [1].

При образовании любого водного раствора происходит реорганизация сетки водородных связей воды. В зависимости от природы растворенного вещества, размера его молекул (в сравнении с размером молекул воды) и его относительного количества изменения оказываются более или менее существенными, причем результирующий эффект может состоять как в упрочнении, так и в ослаблении или частичном разрушении единой трехмерной сетки водородных связей.

В случае растворов электролитов общепринятой является классификация ионов на структурообразующие и структуро-разрушающие, или космо- и хаотропные, соответственно. При этом в качестве ключевых характеристик выступают, например, времена жизни молекул в первой сольватной оболочке иона и времена обмена молекул между первой и второй сольватными сферами. В случае молекулярных растворов речь обычно идет о гидрофобной и гидрофильной гидратации, и анализируемыми характеристиками оказываются, помимо эффективных объемов полостей, формирующихся вокруг частиц, относительные энергии взаимодействия молекул воды между собой на поверхности полости и в объеме. И обе эти ситуации, как и предложенные классификации, традиционно рассматривают как независимые и имеющие различную природу и проявления.

Однако, во всех случаях можно анализировать изменение жесткости взаимной координации молекул воды между собой в локальной окрестности сольватируемых частиц. В качестве количественных характеристик жесткости могут выступать зависимости средней энергии связи молекул воды в окрестностях посторонних частиц и структурные параметры водородных связей. И в совокупности их можно рассматривать как основание для универсальной классификации любых растворенных частиц как агентов, обеспечивающих формирование более жесткой или мягкой сетки водородных связей в сравнении с той, что характерна для воды.

Эта концепция проиллюстрирована на примере структурных и энергетических характеристик сеток водородных связей молекул воды в кластерах, представляющих аквакомплексы однозарядных катионов щелочных металлов и анионов галогенов, а также смешанных кластеров молекул воды и частиц, содержащих одновременно гидрофильные и гидрофобные группы, и клатратов небольших гидрофобных частиц.

[1] Yu.V. Novakovskaya, Conjugation in hydrogen-bonded systems, *Struct. Chem.* 23 1253-1266 (2012); <https://doi.org/10.1007/s11224-012-0029-8>

О статистическом генераторе решений уравнения Шредингера на примере описания кластеров воды

К.Э. Плохотников^{1,2}

1 – Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова;

2 – Финансовый университет при Правительстве РФ
psygma@yandex.ru

В докладе изложена процедура генерации решений уравнения Шредингера методом статистических испытаний или методом Монте-Карло. В качестве демонстрационной квантовой системы, иллюстрирующей данный генератор, выступают кластеры воды: гексамер, $6(\text{H}_2\text{O})$, додекамер, $12(\text{H}_2\text{O})$ и тетрадекамер, $14(\text{H}_2\text{O})$.

Генератор решений уравнений Шредингера выводится из предложенного автором ранее алгоритма [1 – 3], основанного на пересечении конечно-разностного и Монте-Карло подходов. В указанном алгоритме входными параметрами выступают средние позиции ядер частиц квантовой системы, для поиска которых был предложен иной алгоритм, основанный на теореме вириала [4,5], он сводился к многократному решению уравнения “потенциальная энергия квантовой системы равна двум энергиям диссоциации” с последующим усреднением найденных пространственных позиций ядер частиц.

Оба алгоритма были апробированы на примере описания ряда кластеров воды [6,7], где была сформулирована процедура пространственного сведения центров рассеяния ядер частиц и центров рассеяния электронов произвольной квантовой системы. В результате такого сведения оказалось возможным построить алгоритм генерации неограниченного количества различных пространственных конструкций облаков рассеяния ядер частиц и электронов при одной и той же энергии диссоциации квантовой системы. То, что уравнение Шредингера, как уравнение в частных производных имеет бесконечное количество решений вполне естественно. В рамках предложенной статистической процедуры генерации решений центры рассеяния ядер частиц квантовой системы могут быть заданы случайно в пределах некоторого ящика, тогда как центры рассеяния электронов необходимо расположить в рамках одной из возможных схем сведения или в рамках их некоторой комбинации. Рассмотрено множество схем сведения среди них специально выделены: одночастичная, двух-, трех- и т.д. вплоть до схемы с максимальной частичностью. В рамках любой из схем сведения согласуются энергия диссоциации рассматриваемой квантовой системы, с одной стороны, и позиционирование центров рассеяния ядер частиц и электронов, — с другой стороны. В итоге удалось сформулировать алгоритм статистической генерации решений уравнений Шредингера не только для различных кластеров воды, но и вообще для любой квантовой системы.

Отметим, что предложенная процедура генерации решений уравнения Шредингера весьма эффективна с точки зрения вычислений, т.к. допускает распараллеливание и не лимитирована проблемой размерности волновой функции, характерной для традиционной постановки задачи численного решения уравнения Шредингера.

- [1] *Плохотников К.Э.* Об одном методе численного решения уравнения Шредингера// Математическое моделирование, 2019, т.31, №8, с.61-78.
- [2] *Plokhotnikov K.E.* About One Method of Numerical Solution of Schrodinger’s Equation// Mathematical Models and Computer Simulations, 2020, Vol. 12, No. 2, pp.221–231.
- [3] *Plokhotnikov K.E.* Solving the Schrodinger Equation on the Basis of Finite-Difference and Monte-Carlo Approaches// Journal of Applied Mathematics and Physics, 2021, vol.9, no.2, pp.328-369.
- [4] *Плохотников К.Э.* Численный метод реконструкции средних позиций квантовых частиц в молекулярной системе// Математическое моделирование, 2020, т. 32, № 9, с.20 — 34.
- [5] *Plokhotnikov K.E.* Numerical Method for Reconstructing the Average Positions of Quantum Particles in a Molecular System// Mathematical Models and Computer Simulations, 2021, Vol. 13, No. 3, pp.372–381.
- [6] *Плохотников К.Э.* Об одном численном методе нахождения позиций ядер водорода и кислорода в кластере воды// Матем. моделирование, 2022, т.34, №4, с.43–58.
- [7] *Plokhotnikov K.E.* Modeling of Water Clusters by Numerical Solution of the Schrödinger Equation// Physics of Wave Phenomena, 2022, Vol. 30, No. 3, pp.156–168.

Кооперативные механизмы переходов между кристаллическими водными льдами I_h – II , II → I_c , V → I_c и IV → I_c

Е.А. Желиговская

Институт физической химии и электрохимии РАН, Россия, Москва

e-mail: imm@phycbe.ac.ru

В работе предложены структурные механизмы переходов между кристаллическими водными льдами I_h – II , II → I_c , V → I_c , IV → I_c .

В настоящее время известно 18 кристаллических фаз водных льдов. Переходы между ними могут происходить как с сохранением целостности кислородного каркаса, когда меняется только степень протонной упорядоченности, так и с полным изменением всей структуры. Во многих случаях можно предположить, что переходы между кристаллическими льдами носят кооперативный характер, когда часть молекул воды согласованным образом меняет свои позиции и партнеров по водородным связям, что вызывает изменение всей структуры при сохранении остальных связей.

На кооперативный характер перехода I_h → II указывают следующие факты: при переходе I_h → II монокристалл I_h может превращаться в монокристалл II или происходит образование закономерно ориентированных друг относительно друга двойников льда II , структура льда II состоит из фрагментов, которые можно выделить в структуре I_h , а протонная упорядоченность возникает только в фазе II . Предложенный модельный структурный механизм перехода I_h → II с сохранением части гексагональных каналов льда I_h позволяет объяснить эти особенности [1]. При этом перестройка затрагивает только 1/6 всех водородных связей, а остальные 5/6 водородных связей сохраняются.

Многие закаленные льды высокого давления (в частности, II , IV и V) при атмосферном давлении и низких температурах могут находиться в метастабильном состоянии, а при нагревании переходят в метастабильный лёд I_c . Низкая температура этих переходов позволяет предположить, что во время них большие фрагменты исходной структуры сохраняются, а изменение исходной структуры вызывается перестройкой лишь части водородных связей.

Показано, что лёд II можно представить в виде трех систем бесконечных параллельных цепочек, состоящих из смежных гексациклов и вытянутых вдоль оси c льда II . Предложен структурный механизм перехода II → I_c , при реализации которого сохраняются цепочки одной из систем. Они становятся параллельными одному из направлений $\langle 211 \rangle$ льда I_c [1, 2].

Показано, что лёд V состоит из двух систем бесконечных параллельных цепочек, состоящих из смежных гексациклов и вытянутых вдоль направлений $[101]$ и $[10-1]$ льда V . Предложен структурный механизм перехода V → I_c , при реализации которого сохраняются обе системы цепочек. Цепочки становятся вытянутыми вдоль двух направлений $\langle 211 \rangle$ льда I_c , параллельных одной из его плоскостей $\{120\}$ [2].

Показано, что льды II , IV и V состоят из одного и того же структурного элемента. Однако структуру IV нельзя представить как состоящую из цепочек из смежных гексациклов, поэтому механизм перехода IV → I_c не такой, как в случаях переходов II → I_c и V → I_c . В [3] приведен геометрический способ получения структуры IV из структуры I_c . По-видимому, переход IV → I_c происходит обратным образом с сохранением гофрированных поверхностей из гексациклов льда IV .

В предложенных механизмах переходов II → I_c , V → I_c и IV → I_c сохраняется 3/4 водородных связей исходной структуры [2].

[1] Е.А. Желиговская. Структурные механизмы переходов I_h – II и II → I_c между кристаллическими фазами водного льда. Кристаллография 60(5), 779–785 (2015).

[2] Е.А. Желиговская. Структурные механизмы фазовых переходов водных льдов II , IV и V в метастабильный лёд I_c при атмосферном давлении. Принято в печать в Журнал физической химии 97(1), (2023).

[3] H. Engelhardt, B. Kamb. Structure of ice IV , a metastable high-pressure phase. J. Chem. Phys. 75(12), 5887–5899 (1981).

Водоподобные аномалии двумерной жидкости в системе дисков Герца

Е. Гайдук, Ю. Фомин, Е. Циок, В. Рыжов

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, 108840, г. Москва, г. Троицк,
Калужское шоссе, стр. 14

elena.tsiok@gmail.com

Хорошо известно, что двумерные системы с потенциалом межчастичного взаимодействия вида $U(r) = (1 - r/\sigma)^\alpha$, $r \leq \sigma$ (потенциал Герца) обладают разнообразием кристаллических фаз при небольших значениях параметра α [1, 2]. Для таких систем характерны многочисленные максимумы и минимумы на кривой плавления, смена сценариев двумерного плавления, структурные переходы между разными типами кристаллических решеток, существование устойчивых квазикристаллических фаз, возвратное плавление, аномалии плотности, диффузии, которые наблюдаются в воде [3, 4]. С увеличением параметра α уменьшается разнообразие кристаллических фаз, и далее, со значения $\alpha \approx 3$, единственной устойчивой двумерной кристаллической решеткой является треугольная (гексагональная), однако несмотря на это, максимумы на кривой плавления сохраняются.

В данной работе методом молекулярной динамики изучено аномальное поведение двумерной системы дисков Герца с показателем $\alpha = 7/2$. Фазовая диаграмма этой системы представляет собой линию плавления треугольного кристалла с несколькими максимумами и минимумами [5]. В областях с отрицательным наклоном линии плавления треугольный кристалл плавится посредством двух непрерывных переходов с промежуточной гексатической фазой, согласно теории Березинского–Костерлица–Таулесса–Хальперина–Нельсона–Янга [5, 6]. В областях возвратного плавления были обнаружены водоподобные аномалии плотности и диффузии. Причем, аномалия плотности наблюдалась не только в жидкой и гексатической, но и в твердой фазе. Вычисления фоновых спектров продольных и поперечных мод обнаружили отрицательную зависимость частоты поперечных мод от плотности вдоль всех направлений в областях с аномалией плотности. Это указывает на связь аномалии плотности с поперечными колебаниями кристаллической решетки. Области аномалий плотности и диффузии были нанесены на фазовую диаграмму. Было обнаружено, что области стабильности аномальной диффузии простираются до температур, значительно превышающих максимальную температуру плавления треугольного кристалла $T=0.0058$.

Результаты работы были опубликованы в [7].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-12-00092, <https://rscf.ru/project/19-12-00092/>.

[1] M. Zu, P. Tan, N. Xu, Forming quasicrystals by monodisperse soft core particles, Nat. Comm., 8, 2089 (2017).

[2] L. Miller, A. Cacciuto, Two-dimensional packing of soft particles and the soft generalized Thomson problem, Soft Matter, 7, 7552-7559 (2011).

[3] Yu. Fomin, E. Gaiduk, E. Tsiok, V. Ryzhov, The phase diagram and melting scenarios of two-dimensional Hertzian spheres, Molecular Physics, 116, 3258-3270 (2018).

[4] В. Рыжов, Е. Тареева, Ю. Фомин, Е. Циок, Сложные фазовые диаграммы систем с изотропными потенциалами: результаты компьютерного моделирования, УФН, 190, 449–473 (2020).

[5] E. Tsiok, E. Gaiduk, Yu. Fomin, V. Ryzhov, Melting scenarios of two-dimensional Hertzian spheres with a single triangular lattice, Soft Matter, 16, 3962-3972 (2020).

[6] В. Н. Рыжов, Е. Е. Тареева, Ю. Д. Фомин, Е. Н. Циок, Переход Березинского – Костерлица – Таулесса и двумерное плавление, УФН, 187, 9, 921–951 (2017).

[7] Eu. A. Gaiduk, Yu. D. Fomin, E. N. Tsiok, and V. N. Ryzhov, Anomalous behavior of a two-dimensional Hertzian disk system, PHYSICAL REVIEW E 106, 024602 (2022).

A View on Peculiarities of Highly Dilute Aqueous Solutions through the Fractal Conjecture

A. Shapovalov^{1,2}

1- National Research Tomsk State University, 1 Novosobornaya Sq., 634050 Tomsk, Russia;
2- Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, 40 Lenina av., 634050 Tomsk, Russia

shpv@phys.tsu.ru

Aqueous solutions with low concentrations show features for which the expected linear dependences of physical quantities on concentration are not always fulfilled [1]. In many works, an extraordinary diversity of the physical, chemical, and biological phenomena occurring in aqueous solutions are indicated, including the phenomena observed at low concentrations and under external impacts of various intensities. In recent studies [2] the promising directions of experimental and theoretical investigations of new aspects of aqueous solution physics have been outlined. In particular, it was emphasized that the aqueous solution in nature, as a rule, exists in an inhomogeneous state and comprises various structural formations, for example, spiral, rod, and fractal structures. The biological effects observed in highly diluted aqueous solutions have been also drawn in [3]. Among the ideas and approaches considered to be promising for the study of these phenomena, attention is drawn to manifestation of structures, including fractal ones, in aqueous solutions.

In this work, the concept of fractality is proposed with application to aqueous solutions and suspensions of low concentrations [4]. The proposed concept allows such properties of the object to be considered which are blurred in the traditional approach within the framework of conventional classical analysis. Based on the results of works on highly diluted solutions and the study of the random fractals, we conjecture that the representations on the random dust fractals can be used to study the properties of highly diluted solutions. According the theory of fractals within the framework of the proposed concept of description of physical properties of highly diluted solutions depending on the employed mathematical formalism, additional quantities should be introduced based on the Hausdorff measure and the Hausdorff dimension or their analogs. In particular, from our viewpoint, the conventionally applied concept of the concentration should be supplemented with its fractal analog which in highly diluted solutions determines the evolution of their properties [5]. This will allow one to explain the nonlinear dependence of the diluted substance concentration on the number of dilutions. We also draw on some formal mathematical tools that can be used in modeling highly dilute aqueous solutions and suspensions.

[1] G.A. Lyakhov and I.A. Shcherbakov, Approaches to the physical mechanisms and theories of low-concentration effects in aqueous solutions, *Phys. Wave Phenom.*, vol. 27, No. 2, pp.79–86, (2019).

[2] I. A. Shcherbakov, Specific features of the concentration dependences of impurities in condensed media, *Phys. Wave Phenom.*, vol. 29, pp. 89–93, (2021).

[3] S. A. Tarasov, E. A. Gorbunov, E. S. Don, et al., Insights into the Mechanism of Action of Highly Diluted Biologics *J. Immunol.*, vol. 205, No. 5, pp. 1345–1354, (2020).

[4] I. Brevik and A. V. Shapovalov, Effects of low concentration in aqueous solutions within the fractal approach, *Russ. Phys. J.*, vol. 65, No. 2, pp. 197–207, (2022).

[5] O. Epstein, The spatial homeostasis hypothesis, *Symmetry*, vol. 10, 103, 14 pp., (2018).

Стеклообразование в системе $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ и получение малотоксичного криопротектора

Е.Г. Тараканова, И.А. Кириленко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991, Москва, Ленинский просп. 31

egtar@igic.ras.ru

Одной из важнейших проблем, связанных с хранением и трансплантацией клеток и органов, является сохранение жизнеспособности биоматериала вне организма. Основные повреждения живых клеток происходят на этапах консервации и расконсервации биоматериала за счет его обезвоживания и образования внеклеточных и внутриклеточных кристаллов льда. Положение осложняется тем, что лучшие из существующих в настоящее время криопротекторов (водных растворов органических соединений, стеклообразование в которых происходит без стадии кристаллизации воды) являются весьма токсичными.

Цель настоящей работы состояла в исследовании стеклообразующей способности и свойств системы $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ с использованием методов калориметрии, квантовой химии и ИК спектроскопии. Предполагалось оценить возможность получения стеклообразующего водного раствора для консервации биоматериала с минимальным содержанием токсичного диметилсульфоксида (классического криопротектора [1]). Для этого важно было установить факторы, влияющие на стабильность стеклообразующих растворов к кристаллизации, изучить конкуренцию между молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, H_2O и анионами CH_3COO^- за вхождение в первую координационную сферу иона Mg^{2+} и определить структурно-энергетические параметры полимерных цепочек в стеклах ряда составов.

В итоге проведенного исследования обнаружено и изучено методами калориметрии, ИК спектроскопии и теории функционала плотности явление стеклообразования в системе $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$. Проведен совместный анализ данных эксперимента и квантово-химического расчета, основанный на знании закономерностей образования структуры водных и неводных растворов [2]. Впервые получен малотоксичный криопротектор. Определены структурно-энергетические параметры полимерных цепочек в трех стеклообразующих составах системы $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что строение таких цепочек, состоящих из гексасольватов магния, объединенных посредством анионов CH_3COO^- и молекул воды, соответствует закономерностям структурообразования в растворах. Изучена конкуренция между молекулами $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$, H_2O и анионами CH_3COO^- за вхождение в первую координационную сферу иона Mg^{2+} . Показано, что многообразие стеклообразующих растворов в системе $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ обусловлено, главным образом, наличием крупных, обладающих большим зарядом гексасольватов магния и высокой способностью молекул H_2O к межчастичным взаимодействиям посредством Н-связей. Установлено, что стабильные к кристаллизации составы стекол с водородными связями отличаются от нестабильных к кристаллизации составов большей удельной (приходящейся на единицу массы) прочностью сцепления «звеньев» полимерных цепочек. Для системы $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2-(\text{CH}_3)_2\text{SO}-\text{H}_2\text{O}$ определен интервал, содержащий пороговое значение удельной энергии сцепления «звеньев» цепочки, начиная с которого стекло становится стабильным к кристаллизации.

Полученные результаты подтверждают установленное ранее правило: стеклуются те растворы, все молекулы которых могут объединиться во взаимодействующие между собой прочные полимерные цепочки неограниченной длины [3].

[1] D.H. Rasmussen, A.P. Mackenzie, Phase diagram for the system water–dimethyl sulphoxide, *Nature*, v. 220, pp. 1315–1317(1968).

[2] E.G. Tarakanova, G.V. Yukhnevich, I.S. Kislina, V.D. Maiorov, Structure and regularities of formation of H-bonded complexes in aqueous and nonaqueous binary solutions, *Phys. Wave Phen.*, v. 28, pp. 168–175 (2020).

[3] E.G. Tarakanova, I.A. Kirilenko, Glass formation mechanism in aqueous formic acid solutions *J. Non-Crystal. Solids*, v. 573, 121130 (2021) .

Динамика содержания озона и его прекурсоров в приземной атмосфере мегаполиса во время радиационного тумана

В. Андреев¹, В. Конохов², Е. Степанов^{1,2}

1- Российский университет дружбы народов, 117198 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6
2- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38

EugeneStepanov@yandex.ru

Радиационный туман – атмосферное явление, возникающее в результате охлаждения земной поверхности и прилегающего к ней влажного воздуха за счет радиационного обмена в условиях антициклона, безоблачного неба и штиля. При высокой относительной влажности (90-95 %) резкое снижение температуры воздуха до точки росы, происходящее, как правило, в ночные часы, приводит к конденсации паров воды в виде мельчайших капель, которые в силу своих малых размеров и веса остаются во взвешенном состоянии, образуя туман. Часто радиационный туман возникает в условиях температурной инверсии, когда более теплый и влажный воздух оказывается над приземным слоем и мешает подъему воздушной массы. При этом штиль или легкий бриз препятствуют горизонтальному перемешиванию воздушных масс. Таким образом, для возникновения радиационного тумана необходимо сочетание нескольких условий: высокая относительная влажность, антициклон, безоблачное небо в ночные часы, резкое снижение температуры воздуха за счет радиационного обмена, температурная инверсия, штиль. Такие метеоусловия в московской атмосфере реализуются достаточно редко (один-два раза в год).

Научный интерес представляет динамика содержания в атмосферном воздухе газообразных антропогенных загрязнителей, таких как O_3 , окислы азота NO_2 и NO , оксид углерода CO , метан CH_4 , другие летучие углеводороды C_nH_x , в условиях радиационного тумана в мегаполисе. Эти химические соединения различаются механизмами образования в воздухе и по-разному взаимодействуют как с парами, так и конденсатом воды. Эти процессы были нами исследованы во время эпизода радиационного тумана, наблюдавшегося в Москве 2 ноября 2021 года. Сбор данных осуществлялся с помощью станции мониторинга качества атмосферы, действующей в РУДН и оснащенной соответствующей аналитической и измерительной аппаратурой.

В докладе представлены вариации как основных метеопараметров, так и содержания O_3 , NO_2 , NO , CO , CH_4 и C_nH_x во время радиационного тумана. При этом зафиксирован значительный пикообразный рост концентраций NO , CO , CH_4 и C_nH_x над их фоновым содержанием, который обусловлен накоплением этих веществ в городской атмосфере в условиях штиля и инверсии температуры. Максимальные концентрации этих веществ во время тумана наблюдаются в часы пик, когда максимально выделение этих газов автомобильным транспортом.

Динамика NO_2 , O_3 и паров воды более сложная. Содержание NO_2 растет в часы пик и снижается в ночные часы за счет химического связывания с парами воды, способствуя уменьшению и парциального давления H_2O в это же время. Содержание озона во время тумана падает до нуля, что обусловлено как химическими, так и физическими механизмами стока. Наблюдаемая динамика содержания O_3 сильно коррелирует с изменением отношения концентраций NO_2 к NO . Вымывание озона из атмосферы в этих условиях можно связать с одновременным действием нескольких факторов: значительным увеличением содержания NO , химически связывающим O_3 , снижением скорости фотохимического образования озона за счет уменьшения потока солнечного УФ-излучения в условиях тумана, а также осаждением озона на поверхности многочисленных микрокапель тумана. Специально отметим, что растворение озона в каплях воды приводит к образованию в воде других активных форм кислорода, в частности, перекиси водорода H_2O_2 .

Энергии Гиббса сольватации катионов лития и натрия из квантово-химических расчетов

А.А. Отлёттов¹, Д.М. Иткис^{1,2}, Л.В. Яшина^{2,1}, L. Cavallo³, Ю.В. Миненков^{1,4}

1- Федеральный Исследовательский Центр Химической Физики им. Н.Н. Семенова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, д. 4

2- Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991 Москва, Ленинские Горы 1, д. 3

3- KAUST Catalysis Center, King Abdullah University of Science and Technology, Thuwal-23955-6900, Saudi Arabia

4- Объединенный Институт Высоких Температур РАН, Россия, 125412 Москва, ул. Ижорская, д. 13-2

Yury.Minenkov@chph.ras.ru

Знание энергии Гиббса сольватации катионов лития и натрия ($\Delta G_{\text{solv}}(\text{Li}^+)$ и $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Na}^+)$) в различных растворителях необходимо для дальнейшего развития литий-ионных и натрий-ионных аккумуляторов. В данной работе мы предсказываем величины $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Li}^+)$ и $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Na}^+)$ в ряде органических и неорганических растворителей посредством кластерно-континуумной модели. Для включения специфических взаимодействий, подход предполагает образование кластера из катиона, окруженного несколькими явными молекулами растворителя S . Далее, кластер помещается в диэлектрический континуум для имитации неспецифических взаимодействий.

Анализ результатов наших расчетов и сравнение полученных значений $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Li}^+)$ и $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Na}^+)$ с соответствующими экспериментальными величинами позволяет нам дать следующие рекомендации. Во-первых, использование «мономерного» термодинамического цикла, в котором начальное состояние растворителя представлено n независимыми молекулами S , позволяет более точно предсказать ΔG_{solv} . Напротив, «кластерный» термодинамический цикл, в котором начальное состояние растворителя представлено кластером S_n , занижает более чем на 10 ккал моль⁻¹ значения $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Li}^+)$ и $\Delta G_{\text{solv}}(\text{Na}^+)$. Это объясняется некорректными ΔG_{solv} кластеров S_n , рассчитанных с помощью континуумных моделей.[1] Во-вторых, для определения точного числа явных молекул растворителя n необходима оценка термодинамической стабильности кластеров Li^+S_n и Na^+S_n . [2] В-третьих, для получения точных термодинамических характеристик кластеров Li^+S_n и Na^+S_n необходимы: а) проведение тщательного конформационного поиска; [3] б) использование неэмпирических квантово-химических расчетов высокого уровня; в) нестандартная обработка низких частот колебаний ($< 100 \text{ см}^{-1}$) для получения термодинамических поправок; г) применение нескольких континуумных моделей для оценки неспецифических сольватационных эффектов.

Следование этим рекомендациям позволило нам получить надежные энергии Гиббса переноса иона Na^+ для 18 растворителей. [4] В дальнейшем предполагается использование разработанного подхода для поиска новых перспективных растворителей для литий- и натрий-ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-23-20206). Авторы благодарны Межведомственному Суперкомпьютерному Центру РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

[1] D. Itkis, L. Cavallo, L. V. Yashina and Y. Minenkov, Ambiguities in solvation free energies from cluster-continuum quasichemical theory: lithium cation in protic and aprotic solvents, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 23, 16077–16088 (2021).

[2] A. A. Otlyotov, D. Itkis, L. V. Yashina, L. Cavallo and Y. Minenkov, Physical and numerical aspects of sodium ion solvation free energies via the cluster-continuum model, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, submitted.

[3] A. A. Otlyotov and Y. Minenkov, Conformational energies of microsolvated Na^+ clusters with protic and aprotic solvents from GFNN-xTB methods, *J. Comput. Chem.*, 43, 1856-1863 (2022).

[4] A. A. Otlyotov, L. Cavallo, and Y. Minenkov, Cluster-continuum model as a sanity check of sodium ion's Gibbs free energies of transfer, *Inorg. Chem*, DOI: 10.1021/acs.inorgchem.2c02065

Взаимосвязь между структурой воды и положением водорода в Периодической системе элементов (ПСЭ) Д.И. Менделеева

Е. Офицеров

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Москва, Миусская площадь, 9
ofitser@mail.ru*

Название атома водорода тесно связано с его основной функцией в природе – производить воду, а, следовательно, его свойства являются определяющими в наших представлениях о молекуле воды: её структуре и поведении. Как известно, свойства атомов определяются положением атома в ПСЭ. В свою очередь, строение и свойства атома определяют его положение в ПСЭ. С этой точки зрения атому водорода не повезло. На протяжении почти 155 лет его положение в ПСЭ неоднократно менялось – от отдельного положения в первом варианте таблицы Менделеева и отсутствия, вообще, в вариантах таблиц Мейера, до блужданий от первой группы до седьмой и наоборот с промежуточным положением в обеих группах. В докладе рассмотрены следствия расположения водорода (H) в первой или седьмой (17) группах ПСЭ, т.е. близость водорода по своим свойствам щелочным металлам или группе галогенов на структуру и свойства воды. Под структурой понимается химическая структура воды по А.М.Бутлерову [1], а не куций вариант, навязанный нам в последние годы.

Сделан вывод, что, исходя из закона периодичности изменения свойств в ряду элементов, в т.ч. правилу октав по группам (два ближайших элемента в группе разделяют 8 протонов и, соответственно, электронов), близости физических свойств атома водорода к атомам галогенов (потенциалы ионизации, энергии связи H-Элемент, электроотрицательности по Малликену, но не Полингу и другим родственным шкалам, распределения электронной плотности в связях H-Элемент, градиентов электронной плотности по GT AIM Бейдера, по критерию жёсткости и поляризуемости) водород однозначно должен находиться в седьмой (17) группе ПСЭ. Так, по критерию жёсткости водород равен фтору и они намного превышают по этому критерию атомы других элементов, и по критерию поляризуемости водород так же сравним с атомом фтора и намного (на порядок) меньше поляризуемости атомов лития, не говоря уже о атомах других элементов в первой группе.

Сравнение химических свойств катионов щелочных металлов с катионом атома водорода не правомерно и недопустимо, так как в отличие от щелочных металлов **при потере одного электрона атом водорода превращается в элементарную частицу (протон) и подлежит сравнению с другими частицами, но не катионами щелочных металлов, как это делают сейчас.** Это же относится и к гелию, который переходит в альфа-частицы. На самом деле происходит сравнение катионов щелочных металлов с продуктами взаимодействия протона с другими молекулами, которые уже к протону и атому водорода никакого отношения не имеют, и такой подход является недопустимым.

Таким образом, отнесение водорода в группу 1 щелочных металлов, узаконенное IUPAC 04.05.2022, является крайне ошибочным, базируется, в основном, на формальном критерии – наличии одного 1s-электрона в валентной оболочке, и противоречит фундаментальным принципам Закона периодичности и всем физическим и химическим свойствам атомов водорода. Водород должен располагаться в первом периоде в седьмой (17) группе (аналог фтора).

Из сделанного вывода проистекают важные следствия, некоторые из которых, такие как поляризация связи C⁺--H⁻, в отличие от общепринятой C⁻--H⁺, ведут к автоматическому пересмотру многих концепций теоретической органической химии, и, в первую очередь, это касается пересмотра большинства механизмов и концепции кислотности и основности в классическом брэнстедовском варианте. Самое важное – это детерминирует необходимость пересмотра природы и строения водородных связей и структуры и реакционной способности воды и объяснения всех её физических и химических свойств.

Литература

[1] Е.Офицеров. Попытка количественного описания взаимосвязи свойств соединения с его химическим строением по А.М.Бутлерову. Бутлеровские сообщения. 2011. Т.7. №16. С.1-14. ROI: jbc-01/11-27-16-1

- **Водные растворы в материаловедении**

Роль воды и водных растворов в формировании индукционных периодов гидратации и структурообразования цементного камня

Горленко Н.П.¹, Лаптев Б.И.², Саркисов Ю.С.¹, Сидоренко Г.Н.², Прищепа И. А.¹

¹Томский государственный архитектурно-строительный университет,
пл. Соляная, 2, г. Томск, Российская федерация, 634003.

²Nove tehnologije d.o.o, Legatova ul. 2, Ljubljana, Slovenia, 1000,

e-mail: gorlen52@mail.ru

На самых ранних стадиях взаимодействия цемента с водой или водными растворами закладываются основы будущей структуры цементного камня. При этом механизм передачи наследственных признаков остается до сих пор малоизученным. Особую роль в указанных процессах играет физико-химические свойства и структурно-организованное состояние жидкости, которые во многом определяют важнейшие свойства цементного камня.

В этой связи в настоящей работе были изучены некоторые фундаментальные свойства воды и водных растворов, проливающих свет на роль жидкости затворения в цементных системах.

Обсуждаются различные аспекты взаимодействия цемента с водой на самых ранних стадиях, на этапе формирования пред- и индукционных периодов гидратации и структурообразования цементного камня на основе анализа экспериментальных данных, полученных методами диэлектromетрии и импедансной спектроскопии. Следует отметить, что указанные методы весьма чувствительны к молекулярной подвижности диполей воды в различных состояниях и гидратных образований в растворах.

Для оценки изменений структурной организации воды и водных растворов использовали LC-генератор, в котором параллельно индуктивности первоначально подключают эталонный конденсатор и устанавливали одинаковые амплитуды колебаний на относительно низкой (5-10 кГц) частоте колебаний (A_1) и относительно высокой (35-40 кГц) частоте колебаний (A_2). Затем в колебательный контур LC-генератора вместо эталонного конденсатора подключалась измерительная ячейка с тестируемой жидкостью, измеряли амплитуды колебаний LC-генератора на частотах A_1 и A_2 и рассчитывали величину коэффициента структурированности жидкости.

В работе представлены экспериментальные данные по трансформации значений, электрической емкости, добротности колебательного контура, электрической проводимости воды и водных растворов солей различной концентрации и цементного теста.

На основе анализа экспериментальных данных следует, что на первом этапе во взаимодействие с частицами цемента вступают диполи воды, активность которых определяется наличием как ассоциированных (прочносвязанных между собой водородными связями), так и отдельных (слабосвязанных) диполей воды, равновесие между которыми задается термодинамическими условиями. По нашему мнению, этот процесс продолжается до достижения порога полной гидратации ионов, образующихся в результате растворения минералов цемента.

На новом этапе начинается процесс зародышеобразования. Согласно современной концепции нуклеации рост зародышей докритического размера невозможен без предварительной стадии кластерообразования. Только «коллективный» зародыш приобретает способность к дальнейшему росту. При этом модифицирование воды и водных растворов физическими, химическими и комбинированными внешними воздействиями позволяет направленно управлять процессами нуклеации.

Данные выводы косвенно подтверждают экспериментальные данные спектров иммитанса цементного теста на разных сроках твердения.

Таким образом, взаимодействие воды и водных растворов с цементом представляет собой сложный физико-химический процесс, многие аспекты которого еще предстоит выяснить в будущих экспериментах.

Применение микропримесей коллоидных частиц оксидов железа в воде в процессах нефтегазового производства и низкотемпературной деструкции лигнин-целлюлозной биомассы

В.И. Лесин

Институт проблем нефти и газа РАН, 119333, Москва, ул. Губкина, дом 3
vilesin@inbox.ru

Водные растворы, содержащие неконтролируемые примеси коллоидных магнитных частиц оксидов железа применяются в технологических процессах извлечения и подготовки нефти, приготовления цементных растворов, бурения скважин. Несмотря на низкие концентрации (0,2-10 г/т) присутствие таких примесей позволяет увеличивать коэффициент извлечения нефти, улучшать качество цементирования обсадных колонн скважин, улучшать сепарацию нефти от воды. Это связано с высокой адсорбционной активностью наноразмерных частиц оксидов железа, присутствующих в качестве естественных примесей в воде и горных породах. Такие частицы служат центрами формирования устойчивых газовых микропузырьков с размерами от десятков нанометров до нескольких микрометров. На частицах адсорбируются тяжелые и легкие фракции нефти, они служат центрами роста растворенных в воде минеральных солей. Уже при концентрациях 0,2 г/т магнитные частицы формируют рыхлые агрегаты фрактального строения размером более 5 мкм [1], содержащие отдельные частицы, связанные слабыми силами межмолекулярного и магнитного притяжения, количество частиц составляет несколько сотен единиц. Фрактальные агрегаты, как и отдельные частицы также служат центрами адсорбции и роста кристаллов и газовых пузырьков. Благодаря своим лиофобно-лиофильным свойствам частицы оксидов железа внедряются на границы раздела фаз нефть-вода и снижают энергию межфазного поверхностного натяжения. Это позволяет воде проникать в ранее недоступные поры коллектора нефти и за счет адсорбционных свойств и наличия газовых пузырьков удалять с поверхности поры частицы нефти, увеличивая эффективность процесса вытеснения нефти водой. Протекание водных растворов через трубы, в пространстве которых особым образом создается магнитное поле, вызывает разрушение фрактальных агрегатов, что приводит к многократному росту вышеуказанных центров и выражается в улучшении эффективности технологий. Кроме того, показано, что добавление к нефтепродуктам даже незначительного количества высокоразбавленного раствора нефтепродуктов (полученного предварительной обработкой исходных продуктов, представляющей собой многократное последовательное снижение концентрации исходного вещества в сочетании с внешним механическим воздействием) изменяет их физико-химические свойства.

Частицы оксидов железа проявляют свойства ферментов, что позволяет вызывать деструкцию органических макромолекул (лигнин, целлюлоза, асфальтены, смолы) при температурах порядка 60°C. Избирательный нагрев частиц железа в высокочастотном электромагнитном поле позволяет осуществлять деструкцию природных полимеров при общей низкой температуре окружающей жидкости.

Частицы железа в количестве микропримесей могут присутствовать не только в воде, но и в крови человека, биомассе, минералах, искусственных полимерах, что делает возможным изменение физико-химических свойств таких материалов под воздействием электромагнитного поля. В частности, под воздействием постоянного магнитного поля можно снижать вязкость нефти и коллоидных водных растворов, например, крови.

[1] В.И.Лесин, А Физико-химические процессы, вызывающие рост коэффициента извлечения нефти при введении в водные растворы примесей наноразмерных частиц металлов, Нефтегазовое дело. №5. С. 98-125, 2021.

New chemical-physical properties of industrial slurries and development of advanced control techniques/methodologies

R. Germano

PROMETE Srl_CNR Spin off Company, P.le V. Tecchio,45 Napoli, Italy

germano@promete.it

Recently we identified the chemical-physical basis for the instability of slurry production characteristics. This basis would have been inconceivable until a few years ago due to the lack of theoretical and experimental knowledge. It has been known for some years (both experimentally and theoretically) that water in its liquid state is a two-phase system, and that if it undergoes certain types of purely physical treatment, albeit at low energy, its dynamics change. This results in the formation of H₂O supramolecular nanometric aggregates in ponderal quantities (a few Kg per m³ of bidistilled water!), which obviously lead to major changes in all the chemical-physical parameters of the water, such as pH and electrical conductivity, viscosity, density, heat of mixing, absorbance, etc...

These nanometric H₂O supramolecular aggregates, having a different electronic structure to the free molecule, have, among other things, the following unexpected feature: the aggregates are stable in the solid state at ordinary temperatures and pressures, once the liquid water component ("bulk water") has been removed by evaporation (or freeze-drying). As evidenced by Thermogravimetric techniques (TGA), a not insignificant fraction of these aggregates (20-30%) remains in the solid state even up to temperatures of almost 1000°C.

After a dozen of experimental papers published on this topic, in the frame of very classical systems and materials [1], recently we baptised this new class of materials: Xerosydrile [2].



Fig.1. Evident ponderal appearance of different types of H₂O supramolecular aggregates, of the order of grams, resulting from the freeze-drying of 250 ml of double-distilled water treated by purely physical (not chemical) methods.

The formation of such H₂O supramolecular aggregates initially takes place in the liquid phase, depending on external parameters, some known and some yet to be identified, and some probably also with a periodic/"seasonal" time dependence, as already verified in other contexts for this type of dissipative structures, that are understandable in a quantum frame, and very important in biology context [3].

It's clear that, at present, methods which aim to investigate the stability of slurries in order to optimize their performance cannot fail to suffer from several unexpressed problems; in practice, there is a large shadow zone of which "you don't know you don't know". This "shadow zone" is improperly attributed to an intrinsic instability of the physical-chemical parameters due to the many non-linear variables involved.

There is therefore now a key opportunity to take to engineer these H₂O supramolecular aggregates to optimize industrial slurries.

[1] V. Elia, E. Napoli, R. Germano, R. Oliva, V. Roviello, M. Niccoli, A. Amoresano, D. Naviglio, M. Ciaravolo, M. Trifuoggi, T. A. Yinnon, New chemical-physical properties of water after iterative procedure using hydrophilic polymers: the case of paper filter, *Journal of Molecular Liquids*, 296, 111808 (2019)

[2] Elia, E. Napoli, R. Germano, D. Naviglio, M. Ciaravolo, G. Dal Poggetto, D. Caputo, R. Oliva, T. A. Yinnon, New physicochemical properties of liquid water resulting from recurrent contact with hydrophilic polymers. Characteristics of the resulting supramolecular aggregates: the Xerosydrile, *Water*, 12, 72-85 (2022)

[3] R. Germano, Water's quantum structures and life, *Electromagnetic Biology and Medicine*, 34, 2, 133-137 (2015)

Разработка метода диспергирования наносодержащих гидро технологических сред

Чжо Мью Хтет ^{1, а)} и **А.Л. Галиновский** ^{2, б)}

1- аспирант СМ-12, МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

2- д.т.н., д.п.н., профессор, заведующий кафедрой МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

а) htet2066@gmail.com

б) Ответственный автор: galcomputer@mail.ru

Анализ показывает, что основным физико-технологическим результатом процессов ударно-динамического взаимодействия ультразвука (УС) жидкости с твердотельной мишенью является совокупность процессов диспергирования [лат. *dispergere* - рассеивать, рассыпать]. Эти процессы представляют собой естественную реакцию энергетически экстремального взаимодействия сверхвысокоскоростной струи жидкости с твердым телом и происходят как в самой суспензируемой жидкости, так и в поверхностном слое материала мишени [1-4].

В работе рассматривается актуальная проблема поиска новых высокоэффективных методов диспергирования суспензий, приготовленных с использованием наноматериалов (бемита, графена, нанотрубки). Представлены результаты экспериментов по диспергированию наносодержащих суспензий методом ультразвуковой и ультразвуковой обработки. Показано, что метод ультразвуковой диспергирования может быть применен для деагломерации микрочастиц и решения задач обеспечения необходимой дисперсности в суспензиях. На основе сравнительных данных экспериментов показано, что метод ультразвуковой обработки обладает рядом преимуществ [1]. Для проведения экспериментов использовалось стандартное оборудование для гидроабразивной резки материалов. В качестве мишени для высокоскоростной наносодержащей суспензии использовался монокристалл алмаза, крепление которого осуществлялось в специальную технологическую оснастку, выполняющую так же функции сбора обработанной жидкости. Результаты экспериментов показали, что размер частиц после ультразвуковой обработки превосходит результат традиционного метода гомогенизации – ультразвуковой обработки. Важным результатом исследований явилось установление факта о том, что процесс гомогенизации начинается на этапах прохождения наносодержащей суспензии через фокусирующую трубу, а не только в процессе соударения ультразвука жидкости с преградой [2]. Представлены проблемы повышения прочности бетонов за счет использования суспензии на основе наномодифицированных добавок с бемитом, графеном и с углеродными нанотрубками. Суспензии были обработаны с помощью ультразвуковой обработки. Наносодержащие суспензии были изучены с помощью лазерного анализатора размеров частиц Microtrac Bluewave. Результатами анализа являлись средние размеры частиц по количественному и объемному распределениям, а также минимальный зарегистрированный размер частиц в образцах. Приведены результаты испытаний на прочность при сжатии партии образцов бетонов. Показано, что использование наномодифицированных добавок приводит к увеличению прочности бетона [3].

Исследования выполнялись в рамках грантов РФФИ 18-29-18081, гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-3778.2018.8 и грантов от фонда содействия инновациям по программе УМНИК 8 (в) в соответствии с договором №14727ГУ/2019.

[1] Чжо Мью Хтет, А.Л. Галиновский и А.С. Проваторов, К вопросу эффективности различных методов диспергирования наносодержащих суспензий. Все материалы: Энциклопедический справочник, № 11, С. 2 – 7, (2019).

[2] Чжо Мью Хтет, А. Л. Галиновский, А. А. Барзов и А.А. Автушенко, Сравнительный анализ результатов гомогенизации наносуспензий методом ультразвуковой обработки, Справочник. Инженерный журнал с приложением. № 9 (282), С. 13-19, (2020).

[3] АЛ Галиновский, Мью Хтет Чжо, АИ Плохих, Наномодифицирование бетонов суспензиями, обработанными по ультразвуковой технологии, все материалы. энциклопедический справочник, с. 16-22, Номер. 1, (2021).

[4] А. Л. Галиновский, д-р техн. наук, Чжо Мью Хтет, С. Н. Цыпышева, К. А. Терновских, И. Е. Кузнецов, Анализ технологии и оборудования, применяемого для диспергирования наносуспензий, Справочник. Инженерный журнал No 10 (307), с. 26, (2022).

Метод активной радиотермометрии в изучении физических свойств водных растворов под воздействием внешнего ЭМП -110...-120 дБм

О.В. Суворова¹, А.А.Ревина¹, В.Г. Калашников², Л.А. Морозова³, С.В. Савельев³

*1- Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ)
119991 Москва, Ленинский просп., 31*

*2 -25-й ГосНИИ по химмотологии Министерства обороны России
121467, Москва, ул. Молодогвардейская, 10*

*3 - Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
141190, г. Фрязино Московской области, пл. Введенского, 1*

office@lanacom.ru

Исследования физико-химических свойств водного пула (ВП) обратномцеллярных систем (ОМС), используемых в ряде методов получения наноструктур в ОМС, в аспекте межфазных взаимодействий показали отличие свойств ВП от объемной воды [1]. Возникла необходимость в разработке чувствительных методов, позволяющих детектировать малозаметные изменения свойств воды и водорастворенных объектов под воздействием различных факторов (электрического тока, электромагнитного поля (ЭМП), облучения). В работе использовался концентратор магнитного поля (КМП) – российское изобретение (Патент РФ № 2154870), устройство, имеющее в своей конструкции каскады, организованные из элементов, выполненных из диамагнетика, с наложенными витками с изменением направления намотки слоями (из парамагнетика или ферромагнетика), которые в совокупности приводят к возрастанию напряженности магнитного поля внутри устройства [2]. С целью регистрации отклика водной среды на воздействие широкополосного ЭМП ($1 \cdot 10^{-14} - 3,16 \cdot 10^{-16}$ Вт), осуществляемого при помощи КМП, был апробирован метод активной радиотермометрии (АРТ) [3]. Изначально данным методом были определены значения мощности ЭМП на выходе КМП (Рис.1). АРТ-измерение физических свойств растворов выполнялось с помощью высокочувствительного приемника ЭМВ – радиометра на фиксированной частоте 61,2 ГГц. Объектами в исследованиях применимости метода стали водные растворы пантовегина в диапазоне концентраций 0,05...5%.

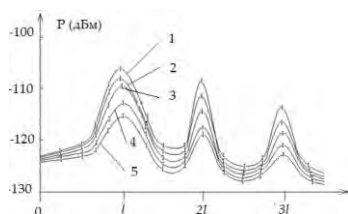


Рис. 1. Мощность ЭМП КМП. Кривые мощности частот, ГГц: 1,0 (1); 42,25 (2); 61,2 (3); 98 (4) и 150 (5); l=488 мм.

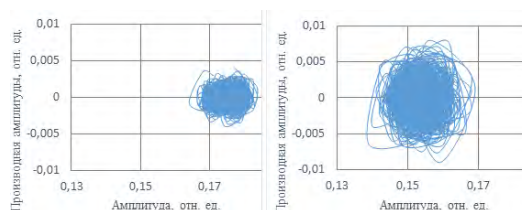


Рис. 2. Фазовые портреты шумовых аттракторов для 1% раствора пантовегина (слева направо) до и после ЭМП-воздействия.

АРТ-методом получены данные об изменении амплитуды и среднего значения временной зависимости радиоярких контрастов исследованных водных растворов, позволяющие убедительно регистрировать физические свойства, которые проявляются в результате воздействия ЭМП (~ -115 дБм) сверхширокого спектра в изменении спектральной плотности теплового излучения. Рассчитывались дисперсия и среднее значение шумового аттрактора шумовых дорожек радиоярких контрастов, по которым было зафиксированы сравнительные изменения диэлектрических характеристик. Спектры мощности и фазовые портреты (Рис. 2) свидетельствует об увеличении хаотического движения молекул водного раствора под действием ЭМП и изменении свойств самого растворителя (воды), что предположительно связано с изменением водородных связей между молекулами и сказывается на плотности и диэлектрических свойствах растворов.

[1] A. A. Revina, O. V. Suvorova, Y. S. Pavlov, D. L. Tytik // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2019. — Vol. 55, no. 5. — P. 888–894 DOI: 10.1134/S2070205119040166

[2] Зеленков В.В., Зудин И.К., Мионов Л.Д., Харламов Ф.Ф. Патент РФ 2 154 870. Бюл. № 23, 20.08.2000

[3] Бецкий О.В., Морозова Л.А., Савельев С.В. // Биомедицинская радиоэлектроника. — 2020. — Vol. 23, no. 5. — P. 25–30. DOI: 10.18127/j15604136-202005-03

Анализ возмущения оптического поля в экспериментах люминесценции водных растворов высокого разведения антител к белку S100

Д.Л. Тытик¹, О.В. Суворова¹, В.И. Кузьмин², А.А. Ревина¹

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

119991 Москва, Ленинский просп. 31

2 -Российский технологический университет (МИРЭА)

119454 Москва, просп. Вернадского, 78

dytik@yandex.ru

Интерес к исследованию водных растворов высоких разведений обусловлен все большим их использованием не только в медицинских и биологических технологиях, но и в материаловедении [1]. Современные оптические приборы высокого разрешения (флуориметр Hitachi F7000) позволяют выйти за границы поиска только растворенного вещества при высоких разведениях и зарегистрировать еще степень его влияния на эволюцию оптических свойств самого водного раствора от разведения к разведению.

Были приготовлены образцы водных растворов антител к белку S100 – 5 серий по 12 сотенных разведений (C1-C12)¹, выполненных от исходной концентрации раствора $C = 1$ мкМ. Для них и пустой кварцевой кюветы зарегистрированы спектры люминесценции (возбуждение на длине волны $\lambda = 264$ нм). Проведен анализ изменения интенсивности рассеяния света образцами в сравнении с фоном от пустой кварцевой кюветы. Для этого в спектрах люминесценции образцов водных растворов выбран диапазон длин волн (310 – 510 нм), что исключает влияние на величину интенсивности света полос релеевского упругого рассеяния и рамановского сдвига. В спектрах люминесценции значения интенсивности рассеяния света на длинах волн из указанного диапазона ранжировались и определялись средние 7-ми максимальных значений. Затем определялся 98%-й доверительный интервал, содержащий среднее совокупности (для 12 значений одной серии). Такой подход позволяет проверить малые выборки на однородность и выявить аномальные оптические свойства водных растворов определенных разведений.

Обнаружено аномальное рассеяние света для разведения C8 во всех пяти сериях разбавлений исходных водных растворов антител к белку S100, механизм возникновения которого пока не поддается однозначному определению. Вероятно, это может быть связано со способностью некоторых сверхвысоких разведений к самоорганизации [2]. Иногда аномалии возмущения оптического поля водными растворами регистрировались и для других разведений. Однако, для них не было обнаружено стабильного воспроизведения этой аномалии в каждой серии, в то время как аномальное возмущение оптического поля для разведения C8 обнаруживалось в каждой серии изучаемых образцов. Данный факт может указывать на влияние определенных физических факторов, как, например, встряхивания на стадии приготовления растворов [3], а также параметров внешней среды на стадии регистрации оптических свойств [4].

[1] A.I. Spitsin, A.A. Bush and K.E. Kamentsev, Piezoelectric and dielectric properties of $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ prepared by hot pressing from powders activated using the serial dilution method, Scientific Reports, 10, 22198, (2020).

[2] И.С. Рыжжина, Л.И. Муртазина, Ю.В. Киселева и А.И. Коновалов, Самоорганизация и физико-химические свойства водных растворов антител к интерферону-гамма в сверхвысоком разведении, Доклады Академии наук, 462, 185-189, (2015).

[3] S.V. Gudkov, N.V. Penkov, I.V. Baimler, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, A.V. Simakin, R.M. Sarimov and I.A. Scherbakov, Effect of mechanical shaking on the physicochemical properties of aqueous solutions, International Journal of Molecular Sciences, 21, 8033, (2020).

[4] Б.М. Владимирский, Космическая погода и биосфера. История исследований и современность (URSS), глава 3, (2016).

¹ C – обозначение разбавления в пропорции 1:100, цифра указывает номер разбавления.

**• Водные растворы в
биологических системах**

Терагерцовая динамика воды в гидратных оболочках ДНК

Н.В. Пеньков

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН,

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

nvpentkov@rambler.ru

Гидратация биомолекул необходима для формирования их нативной конформации и реализации биологических функций. Дезоксирибонуклеиновая кислота (ДНК), как одна из фундаментальных биомолекул, не является исключением. Хорошо известно, что изменение степени гидратации ДНК провоцирует её конформационные перестройки. W. Saenger даже сформулировал правило «гидратной экономии» [1], объясняющее это явление. Множество работ посвящено изучению гидратации ДНК, однако в основном они ограничивались 10-20 молекулами воды на нуклеотид, то есть слабо гидратированными образцами ДНК.

В настоящей работе проведено исследование гидратации ДНК в водных растворах (25 мг/мл) с помощью метода терагерцовой (ТГц) спектроскопии временного разрешения. Использовалась плазмидная ДНК (pET-11с) в релаксированной форме, при которой достигается наибольший контакт поверхности ДНК с водой и, соответственно, наиболее заметные экспериментально эффекты гидратации. Метод позволяет измерять спектры комплексной диэлектрической проницаемости в диапазоне 10-110 см⁻¹. Из спектров растворов ДНК вычитался диэлектрический вклад самой ДНК, используя разработанную нами модель эффективной среды [2]. Полученные диэлектрические спектры водной фазы раствора раскладывались по трём известным в ТГц области составляющим спектральным полосам: 1) Дебаевской релаксации (относящейся к ориентационной релаксации связанных молекул воды), 2) высокочастотной релаксации (релаксация свободных молекул воды) и 3) продольных межмолекулярных колебаний. Рассчитанные параметры спектральных полос водной фазы растворов ДНК сравнивались с аналогичными параметрами невозмущённой водной фазы (тот же водный растворитель, без ДНК), и на основании сравнения делались выводы о гидратации.

Обнаружены следующие основные характеристики гидратации ДНК: уменьшение амплитуды полосы Дебаевской релаксации, увеличение амплитуды высокочастотной релаксационной полосы и увеличение амплитуды полосы межмолекулярных колебаний. Это интерпретировано как наличие трёх гидратных областей ДНК, отличающихся от невозмущённой водной фазы: более сильно связанные молекулы воды, область с большим количеством свободных молекул воды и область с большим количеством водородных связей. Сильно связанные молекулы, очевидно, содержатся в первичном гидратном слое фосфатных групп. Свободные молекулы, вероятно, расположены вдоль сахарофосфатного остова, за пределом первичного гидратного слоя, а молекулы с увеличенным количеством водородных связей – в желобках молекулы ДНК.

Проанализировано влияние солей на гидратацию ДНК. Наличие 40 MgCl₂ почти не влияло, а наличие 150 mM KCl существенно ослабляло проявление всех обнаруженных эффектов гидратации. Столь отличное влияние солей на гидратацию не может быть объяснено разницей в ионной силе растворов, а связано со спецификой ионов Mg²⁺ и K⁺. Ионы Mg²⁺ связываются с фосфатными группами ДНК и перезаряжают их с -1 на +1. Это приводит к изменению ориентации молекул воды в сильно связанном первичном гидратном слое фосфатов и не сказывается значительно на характеристиках трёх указанных областей гидратации. Ионы K⁺ не имеют выраженных сайтов связывания с ДНК и обладают хаотропным действием, поэтому приводят к частичному разрушению структуры воды, как в областях гидратации, так и за их пределами. То есть ионы K⁺ снижают структурный контраст между гидратной и не гидратной водой. Проводилось сравнение гидратации ДНК с гидратацией АТФ и Mg·АТФ. Были выявлены общие проявления гидратации по всем анализируемым параметрам, однако для ДНК они оказались намного сильнее выражены. Это позволяет сделать вывод о кооперативных эффектах гидратации ДНК, по сравнению с отдельными нуклеотидами.

[1] W. Saenger, W.N. Hunter, O. Kennard. DNA conformation is determined by economics in the hydration of phosphate groups. *Nature* (1986), **324**(6095): 385-388.

[2] N.V. Penkov, N.A. Penkova. Effective Medium Model Applied to Biopolymer Solutions. *Appl. Spectrosc.*(2021), **75**(12): 1510-1515.

Влияние растворённых газов на процессы замораживания-оттаивания и выживаемость клеточных культур при консервации

С.В. Уграйтская, Е.Е. Фесенко (мл.)

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН,

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

ugraitzkaya@mail.ru

Сохранение биологического материала в замороженном состоянии является актуальной проблемой в связи с бурным развитием медицины и необходимостью развития долговременных криобанков. Требуется как усовершенствовать существующие подходы, разработанные в основном для консервации клеток, повышая их эффективность, так и создать принципиально новые, чтобы решить проблему обратимого замораживания таких объектов как, фрагменты тканей, изолированные органы.

Это невозможно без понимания биологических и физико-химических процессов, сопутствующих охлаждению, замораживанию и последующему оттаиванию биоматериала, который, как известно, может подвергаться при криоконсервации механическому воздействию со стороны растущих кристаллов льда и осмотическому стрессу. В средах с биологическим материалом всегда присутствуют растворенные газы, которые оказывают влияние на физические и биологические процессы, сопутствующие охлаждению и замораживанию. Прежде всего, это растворенные газы воздуха: азот, кислород, углекислый газ и аргон. Молекулы этих газов вытесняются из растущих кристаллов льда. До сих пор остается открытым вопрос, какое влияние оказывают данные газы, а также их замена на другие газы (He, Ne, N₂, Kr, Ar, Xe, SF₆) на процессы кристаллизации, сохранность и выживаемость биоматериала в процессе криоконсервации.

Затронута малоисследованная область криобиологии и биофизики, касающаяся влияния растворенных газов на процессы кристаллизации при низкотемпературной консервации биологического материала. Результаты работы вносят существенный вклад в понимание механизмов влияния растворенных газов на процессы замораживания, выживаемость клеточных культур при криоконсервации. Впервые предложено рассматривать газы как потенциальные криозащитные агенты. Показано, что природа растворенного в жидкости газа оказывает влияние на сохранность клеточных линий HeLa и L929 при криоконсервации. Выживаемость клеток HeLa и L929 уменьшается в ряду He < Ne < SF₆ < N₂ < Ar < Kr < Xe. Данный ряд совпадает с ростом растворимости газа в воде. В ряду инертных газов степень положительного воздействия на выживаемость клеток после криоконсервации снижается по мере роста молекулярной массы растворенного газа. Гелий и неон обладают выраженными криозащитными свойствами, в 1.5-2 раза повышая выживаемость клеточных линий по сравнению с воздухом. Предложен и экспериментально обоснован способ снижения рабочей концентрации криопротектора (а, следовательно, и связанного с ним токсического действия протектора на биообъекты) за счет применения данных газов. Раскрыт механизм криозащитного действия гелия, основанный на замещении газов воздуха (дегазация) и уменьшении образования газовых микропузырьков во время кристаллизации за счет снижения газовой составляющей раствора, а также способности легких инертных газов растворяться во льду. Для формируемого при этом массива льда характерна тенденция к снижению вероятности растрескивания при охлаждении до минус 50°C, что положительно сказывается на сохранности замораживаемого биоматериала.

Показано, что для некоторых клеточных объектов гелий может быть использован для разработки протоколов криоконсервации с полным отказом от применения традиционных криопротекторов. Последнее может быть востребовано для криоконсервации биологического материала медицинского назначения. Понимание закономерностей поведения газов в растворе и их влияния на биологические объекты при замораживании в перспективе может привести к появлению дополнительного инструмента разработки и оптимизации эффективных протоколов криоконсервации широкого спектра биоматериалов.

Изотопные эффекты в смесях H₂O и D₂O

В.И. Лобышев

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

Изотопные эффекты однозначно имеют квантовую природу. Основной причиной кинетических и термодинамических эффектов дейтерия является уменьшение частоты колебаний атома дейтерия D по сравнению с протоном H в химических связях и, как следствие, уменьшение энергии нулевых колебаний в $\sqrt{2} \cong 1,4$ раза. Это приводит к увеличению энергии диссоциации и энергии активации химических реакций с переносом протона (дейтрона). Увеличение энергии активации приводит к уменьшению скорости реакции при переносе дейтрона, что называется первичным прямым кинетическим изотопным эффектом (КИЭ). Хотя справедливость этой модели подтверждается ИК спектроскопией, теоретически возможные КИЭ, как правило, не достигаются. Это связано с образованием специфической структуры переходного (активированного) комплекса, а КИЭ дает уникальную возможность изучения этого короткоживущего состояния и позволяет объяснить обратный первичный КИЭ в котором скорость химической реакции с участием дейтрона происходит, напротив, быстрее. Более высокие значения прямого КИЭ объясняются туннельными эффектами. В биологических системах наблюдаются прямые первичные КИЭ. Изотопные эффекты дейтерия в химическом равновесии объясняются аналогичным образом при рассмотрении колебательных энергетических уровней в исходном и конечном состояниях. При растворении макромолекул в D₂O происходит быстрый обмен протонов, принадлежащих атомам O, N, S, P, в том числе в активных центрах ферментов, что и приводит к описанным выше КИЭ. Кроме того, существуют разнообразные изотопные эффекты воды как растворителя обусловленные как объемными физико-химическими свойствами, так и структурно связанной водой, стабилизирующей макромолекулы.

Дополнительную информацию о механизмах химических и ферментативных реакций, а также роли воды в термостабилизации биополимеров дают исследования в смесях H₂O и D₂O. Метод «инвентаризации протонов» основан на анализе КИЭ реакций с переносом протона, в зависимости от доли дейтерия в среде от 0 до 1, где характер нелинейности такой зависимости дает информацию о количестве протонов, участвующих в реакции с учетом характера атомов активного центра, взаимодействующих с протоном. Этот метод основан на различных коэффициентах распределения изотопов водорода при изотопном обмене в среде с переменным составом дейтерия в воде.

Нами было показано, что температура денатурации белков также нелинейно зависит от концентрации дейтерия в воде, что позволило построить модель, связывающую денатурационный переход с «плавлением» специфически связанной воды с биополимером. Наилучшим образом экспериментальные результаты соответствуют модели двух связывающих центров с наличием положительной кооперативности, что соответствует мостиковым молекулам связанной воды. Наибольший вклад воды в стабилизацию белковых структур наблюдается в растворах коллагена и незначительный в растворах глобулярного белка рибонуклеазы. Поскольку электростатические взаимодействия являются наиболее значимыми, а D₂O меняет константы диссоциации функциональных групп белка, необходимо корректно учитывать этот изотопный эффект, особенно в области их титрования.

Существует проблема, связанная с аномальным влиянием малых концентраций дейтерия в воде на биологические и модельные системы, однако адекватное объяснение этих изотопных эффектов в настоящее время отсутствует.

Вода, хиральность и биологические молекулярные машины

В.А. Твердислов

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

tverdislov@mail.ru

Физической основой функционирования живых систем являются молекулярные машины [1 - 3]. Выполнение «полезной работы» составляет существо биологических функций, характерных для ферментов, насосов, сократительных систем, рецепторов и пр. Молекулярные моторы являются ключевым элементом конструкции молекулярных машин. В молекулярных машинах «рабочее тело» идентично их конструктивным элементам. Молекулярные машины принципиально не тепловые, а электромеханохимические. Молекулярные машины являются хирально знакопеременными иерархически организованными устройствами (конструкциями). Они циклически осуществляют преобразование формы энергии за счет смены или переключений симметрий в её хиральных структурных элементах, которые как раз и реализуют в них выделенные «квазимеханические» степени свободы, способные депонировать энергию на относительно большие времена, по сравнению с тепловыми степенями свободы. Феномен хиральности позволяет формировать дискретные хирально знакопеременные иерархии структур в макромолекулярных машинах в процессе фолдинга, а также, в рамках развиваемых представлений, обеспечивает однонаправленное движение машин по энергетическому циклу за счет нелинейных вентильных свойств спиральных внутри- и надмолекулярных структур [4]. Принципиальным аспектом формирования симметричной концепции молекулярных машин, в частности белковых, является развитие представлений о роли поверхностного слоя и внутримолекулярной воды в их формировании и функционировании. В рамках представлений о том, что машина является устройством, циклически сопрягающим череду нарушений симметрии со сменой формы энергии для совершения полезной работы, следует рассматривать относительно долгоживущие водные структуры не столько как полярный наполнитель, сколько как симметрически детерминированные структуры с выраженными хиральными свойствами [5, 6], зависящими от взаимодействия с гидрофобными или гидрофильными полостями белковой молекулы. Существенным становится понимание роли воды как компонента конструкции и рабочего тела молекулярной машины.

[1] С.Э. Шноль, Д.С. Чернавский и Ю.И. Хургин, Молекула белка- фермента как механическая система, В сб. Колебательные процессы в биол. и хим. системах, М.: Наука, стр. 42- 50, (1967)

[2] Л.А. Бломенфельд, Проблемы биологической физики, Изд. 2- е. М.: «Наука», 336 с., (1977)

[3] В.А. Твердислов, Нарушение симметрии – физическая основа совершения «полезной работы» биологическими молекулярными машинами, Актуальные вопросы биологической физики и химии, том 7, №4, стр. 552–556, (2022)

[4] В.А. Твердислов, Е.В. Малышко, О закономерностях спонтанного формирования структурных иерархий в хиральных системах неживой и живой природы, Успехи физических наук, том 189, № 4, стр. 375–385, (2019)

[5] V.I. Lobyshev, A.B. Solovey and N.A. Bulienkov, Computer construction of modular structures of water, J.Mol. Liquids, vol. 106/2, pages.277-297, (2003)

[6] В.А. Твердислов, О комплексах хиральных структур биомолекул и воды, Тезисы докладов конференции «Физика водных растворов», 67-69, (2019).

Влияние вязкости среды на возникновение открытых состояний в молекуле ДНК

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

1- Кубанский государственный университет, Краснодар, Российская Федерация, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

2- ЮНЦ РАН, Ростов-на-Дону, Российская Федерация, 344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, 41

jimack@mail.ru

Стабильность молекулы ДНК обеспечивается за счет рассеивания тепловой энергии, обусловленного двумя основными факторами: возникновение открытых состояний и пузырьков денатурации [1, 2], а также взаимодействие с окружающей водной средой [3]. Известно, что открытые состояния (ОС) необходимы для реализации процессов транскрипции и репликации [4, 5], но их роль в рассеивании энергии механических движений также важна. В критическом обзоре, посвященном математическому моделированию ДНК Максим Франк-Каменецкий отмечает, что учет вязкости окружающей среды при расчетах механических движений молекулы ДНК крайне важен [6]. В данной работе исследовано влияние вязкости внешней среды на внутреннюю динамику и стабильность молекулы ДНК. Исследования были проведены методом математического моделирования механических деформаций ДНК [2, 3, 5]. Численные расчеты были выполнены для гена интерферона альфа 17, состоящего из 980 пар оснований. Установлено, что возникновение и динамика открытых состояний в молекуле ДНК зависит от величины внешнего воздействия (торсионный момент) и от вязкости окружающей среды. Кроме того, показано, что динамика зон открытых состояний может иметь скачкообразный характер при малом изменении величины торсионного момента. При воздействии торсионного момента на все 980 пар оснований гена наблюдается следующий эффект: увеличение вязкости среды приводит к увеличению значения торсионного момента, необходимого для возникновения ОС и расплетения ДНК, т.е. вязкость играет важную стабилизирующую роль в динамике ДНК. При воздействии локализованного торсионного момента на различные (по содержанию А-Т и G-C пар, а также по расположению) участки гена интерферона альфа 17 обнаружено, что величина внешнего торсионного момента, необходимого для возникновения открытых состояний при всех расчетных значениях вязкости зависит от нуклеотидного состава. При воздействии торсионного момента на участки, близкие к границам гена, наблюдается четкая зависимость величины торсионного момента, необходимого для возникновения открытых состояний, от вязкости. При этом значимость конечного эффекта, ослабляющего ДНК, снижалась с увеличением вязкости среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания ЮНЦ РАН № 122020100351-9.

- [1] A. Basu, D.G. Bobrovnikov, Z. Qureshi, et al. Measuring DNA mechanics on the genome scale, *Nature*, Vol. 589, P. 462-467, (2021).
- [2] A.A. Svidlov, M.I. Drobotenko, A.A. Basov, et al. Influence of the ²H/¹H isotope composition of the water environment on the probability of denaturation bubble formation in a DNA molecule, *Physics of Wave Phenomena*, Vol. 29, P. 180-185, (2021).
- [3] A. Svidlov, M. Drobotenko, A. Basov, et al. Influence of environmental parameters on the stability of the DNA molecule, *Entropy*, Vol. 23, P. 1446, (2021).
- [4] M. Manghi, N. Destainville, Physics of base-pairing dynamics in DNA, *Physics Reports*, Vol. 631, P. 1-41, (2016).
- [5] S. Dzhimak, A. Svidlov, A. Elkina, et al. Genesis of open states zones in a DNA molecule depends on the localization and value of the torque, *International Journal of Molecular Sciences*, Vol. 23, P. 4428, (2022).
- [6] M.D. Frank-Kamenetskii, S. Prakash, Fluctuations in the DNA double helix: A critical review, *Physics of Life Reviews*, Vol. 11, P. 153-170, (2014).

Исследование влияния водных растворов с модифицированным окислительно-восстановительным потенциалом на аквакультуру

А. Н. Коржов¹, С. А. Лоза¹, Н.А. Ромانيук¹, М.А Коржова², С.С. Джимак¹

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

2-Кубанский государственный технологический университет, 350072, Россия, Краснодарский край г. Краснодар, ул. Московская, д. 2

350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149, @E-mail: shtrih_ooo@mail.ru

Вода – самое распространенное вещество на планете Земля, около 71 % поверхности земного шара покрыто водой. Однако для использования в хозяйственной деятельности пригодно всего лишь 1 % этой воды. С каждым годом проблема доступа к водным ресурсам становится все острее. Для успешного применения в хозяйственной деятельности нужно изменять её физико-химические свойства. Мембранные технологии успешно решают эту задачу. Так в статье [1] описано регулирование рН воды с помощью биполярного электролиза для нужд теплоэнергетики. Интересна работа [2], в которая посвящена безреагентному электромембранному процессу обезуглероживания природной воды. Также с помощью электромембранной технологии возможно провести коррекцию ОВП.

Ранее нашим коллективом были проведены исследования влияния воды с высоким отрицательным окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) на молодь африканского клариевого сома (*Clarias gariepinus*)[3]. Установлено, что снижение ОВП воды от +150..250 мВ до -600..-500 мВ с помощью электромембранного генератора без изменения солевого состава при незначительном изменении рН с экспозицией 30 и 60 мин раз в сутки положительно сказывается на основных рыбоводно-биологических показателях выращивания молоди африканского клариевого сома. Установка с ионообменной биполярной мембраной для модификации ОВП в водных растворах и принципиальная схема показаны на рисунке 1.

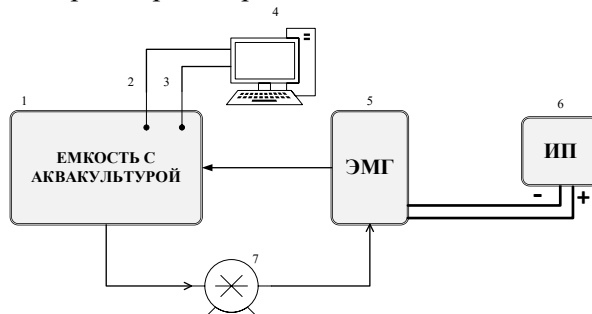


Рисунок 1. Принципиальная схема обработки воды: 1 – емкость с рабочим объемом 50 л с опытными объектами аквакультуры 2 – рН метр; 3 – ОВП метр; 4 – ПК; 5 – электромембранный генератор; 6 – источник питания; 7 – перистальтический насос.

В настоящее время исследования проводятся на молоди осетровых пород рыб – стерляди (*Acipenser ruthenus*) и молоди австралийского красноклещевого рака (*Cherax quadricarinatus*). Предварительный анализ результатов влияния воды с высоким отрицательным ОВП на биологические процессы в исследуемых организмах показал значительные положительные эффекты процесса стимулирования роста и продуктивности аквакультуры. Дальнейшие исследования имеют большой потенциал для создания новых технологий подращивания аквакультуры в установках замкнутого водоснабжения УЗВ.

[1] D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov, Use of the microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of generating electricity from a concentration gradient Membranes. Vol. 11, № 6, 2021.

[2] V.I. Zabolotsky, A.N. Korzhov, A.Y. But, S.S. Melnikov, Reagent-free electromembrane process for decarbonization of natural water, Membranes and Membrane Technologies, Vol. 1, P. 341-346, 2019.

[3] D.V. Shumeiko, S.A. Loza, A.N. Korzhov, V.K. Romashov, A.A. Elkina, V.V. Malyshko, A.V. Moiseev, Stimulation of the growth of juvenile north african catfish clarias gariepinus by modification of the water oxidation–reduction potential, Biology Bulletin, Vol. 49, P. 192-202, 2022.

Роль изотопного состава воды в поддержании температуры тела у гомойотермных животных

Н.В. Яглова¹, С.С. Обернихин¹, М.Е. Диатропов², Е.П. Тимохина¹, В.В. Яглов¹

¹НИИ морфологии человека им. ак. А.П. Авцына ФГБНУ «РНЦХ им. ак. Б.В. Петровского», Москва, Россия

²ФГБУН «Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН», Москва, Россия

yaglova@mail.ru

В изучении механизмов поддержания постоянной температуры тела роль изотопного состава жидкостей внутренней среды организма остается мало понятной. По нашим данным, уменьшение содержания дейтерия в воде вызывает изменения в генерации тепла в организме [1]. Цель работы – оценить ритмы колебания температуры тела мышей C57Bl/6, потреблявших воду с пониженным и повышенным содержанием дейтерия, и определить роль изотопного состава воды в обеспечении терморегуляции у гомойотермных животных. Регистрацию температуры ядра тела и двигательной активности проводили производили с интервалом один раз в минуту с помощью имплантированных в брюшную полость датчиков в течение 7 сут. потребления воды с концентрацией дейтерия 10, 146 (контроль) и 500000 ppm. Интенсивность метаболизма животных определяли по объему потребляемого животным кислорода при температуре комфорта +25°C с помощью анализатора потребления кислорода, представляющего собой закрытую систему.

Суточная динамика температуры ядра тела через неделю потребления тяжелой и легкой воды не отличалась от контрольной, а величина ежеминутных изменений температуры значительно рознилась и имела максимальные значения в группе, потреблявшей тяжелую воду, и минимальные – в группе, потреблявшей легкую воду. Были оценены спектры динамики ежеминутных изменений температуры тела у мышей, получающих воду с разной концентрацией дейтерия. У мышей, потребляющих тяжелую воду, выявлено равномерное увеличение спектральной плотности по всему диапазону периодов, но в большей степени в высокочастотной области 2-6 мин. У мышей, потребляющих воду с низким содержанием дейтерия, напротив, наибольшее снижение спектральной плотности выявлено в диапазоне 2-6 мин. Следовательно, высокочастотный диапазон ежеминутных изменений температуры тела более чувствителен к концентрации дейтерия в питьевой воде. В группе мышей, потребляющих тяжелую воду, отношение спектральной мощности колебаний температур тела в диапазоне 10-20 мин к 2-5 мин было значительно меньше контрольных значений, а у мышей, получающих воду с низким содержанием дейтерия, напротив, статистически значимо превышало значения контрольной группы. При этом ни уровень поглощения кислорода, ни двигательная активность животных опытных групп не различалась с контролем.

Таким образом, изменения температурных колебаний, вызванные потреблением воды с повышенным и пониженным содержанием дейтерия, были противоположными, что указывает на зависимость терморегуляции от содержания дейтерия в организме. Наличие зависимости размаха ежеминутных изменений температуры тела и ее спектральной мощности от концентрации дейтерия, получаемой животными с водой, позволяет предположить, что повышение содержания оксида дейтерия приводит к нестабильности в низших звеньях иерархии терморегуляции. Также вероятно, что различная скорость транспорта изотопов водорода через мембранные каналы может изменять функционирование термочувствительных нейронов. Это может приводить к сдвигу в функциональном балансе больших и малых осцилляторов в сторону последних и объяснять изменение амплитуды ежеминутных колебаний изменениями генерации тепла в клетках за счет дисбаланса синтеза и расщепления макроэргов, не зависящей от центральной нервной системы.

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

[1] Яглова Н.В., Обернихин С.С., Тимохина Е.П., Диатропова М.А., Диатропов М.Е., Яглов В.В., Влияние уменьшения поступления дейтерия в организм на процессы терморегуляции, Булл. эксп. биол. мед., Т. 171, №5, С. 538-542, (2021).

Хиральное переключение в воде и полярных растворителях

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

О.В. Левицкая, Д.Д. Огобоева, Д.А. Галкина

*Российский университет дружбы народов. 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6. Россия.
levitskayavolha@gmail.com*

Термин «хиральное переключение» («chiral switching») традиционно подразумевал изолирование фармакологически активного энантиомера из рацемата ранее запатентованного лекарственного средства. Такая процедура позволяет исключить присутствие в лекарственном средстве балластного энантиомера или оптического антипода, вызывающего нежелательные побочные реакции. Экспериментальный материал, связанный со знакопеременными процессами в формировании хиральных иерархических структур организма (закон Твердислова), влиянием на эти процессы соотношения дейтерий/протий (кинетический изотопный эффект), продуцированием хиральности в ахиральных молекулах под воздействием оптически активных структур (пары «сержант-солдат»)[1], позволяет расширить понятие «хиральное переключение».

Хиральное переключение продемонстрировано измерениями оптической активности растворов хиральных лекарственных средств в водах с различным соотношением D/H: природного изотопного состава (D/H=140 ppm), с пониженным содержанием дейтерия (D/H=5 ppm) и тяжелой воде (99,9% D₂O). Показано, что размеры надмолекулярных структур, сформированных в водных растворах, существенно зависят от разведения, а также от изотопного состава растворителя – воды [2]. Поскольку неоднородность вод уменьшается в ряду BD>DDW>D₂O, наибольший вклад в хиральное переключение характерен для воды природного изотопного состава и практически отсутствует для D₂O. Дополнительной демонстрацией хирального переключения является наблюдаемое нарушение закона Био в области низких концентраций (<0,025%) растворов оптически активных соединений не только в воде, но и в других полярных растворителях. Результаты, полученные в диметилсульфоксиде и диметилформамиде, позволяют рассматривать воды с изменённым соотношением D/H как отдельные группы растворителей, что подтверждают их физико-химические свойства, полученные ранее [3]. Хиральное переключение сопровождается стереоизомеризацией или образованием новых оптически активных соединений в водно-спиртовых экстрактах лекарственного растительного сырья. При разведении замена спирта на воду приводит к снижению угла вращения плоскости поляризованного света более, чем на порядок. Но при этом водные разведения в отличие от спиртовых содержат частицы дисперсной фазы исключительно в нано- и субмикрометровом диапазоне и характеризуются стабильностью, что обеспечивает их беспрепятственное проникновение внутрь клетки, например, путём пиноцитоза.

Таким образом, хиральное переключение оптически активных соединений, отражающееся в виде изменения знака и величины удельного вращения растворов, является функцией изотопного состава и природы растворителя. Процессы хирального переключения, наблюдаемые *in vitro*, сопровождают процессы биотрансформации натуральных и синтетических биологически активных соединений *in vivo*, а также реализуются при формировании знакопеременных иерархических структур организма, завершающихся образованием белков и нуклеиновых кислот.

[1] R. Ishidate, A.J. Markvoort, K. Maeda, E. Yashima Unexpectedly Strong Chiral Amplification of Chiral/Achiral and Chiral/Chiral Copolymers of Biphenylacetylenes and Further Enhancement/Inversion and Memory of the Macromolecular Helicity, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, p. 7605–7614 (2019).

[2] V.V.Goncharuk, A.V.Syroeshkin, T.V.Pleteneva, E.V.Uspenskaya, O.V.Levitskaya, V.A.Tverdislov, On the Possibility of Chiral Structure-Density Submillimeter Inhomogeneities Existing in Water, *Journal of water chemistry and technology*, Vol.39, No. 6, p.319–324 (2017).

[3] I. Zlatskiy, T. Pleteneva, A. Skripnikov, T. Grebennikova, T. Maksimova, N. Antipova, O. Levitskaya, I. Selivanenko, A. Syroeshkin Dependence of Biocatalysis on D/H Ratio: Possible Fundamental Differences for High-Level Biological Taxons, *Molecules*, 25, 4173 (2020).

Вода и гидратация биополимеров в живых клетках. Теория и эксперименты.

Л.Н. Галль

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург, Россия.
lngall@ya.ru*

Исходя из физических и физико-химических свойств молекулы воды, кратко рассмотрены аномалии жидкой воды и классические теории, разработанные для объяснения ее структуры, причем особое внимание уделено теории Н.А.Бульенкова. Показанная в ней способность молекул воды самоорганизовываться во фрактальные энергонапряженные структуры [1], совместно с результатами [2], описывающими биополимеры как «энергетические машины» молекулярной структуры клеток использована для создания и описания квантово-физической модели биоэнергетики живой клетки [3]. Рассмотрена роль центров гидратации биополимеров, являющихся, наряду с осцилляторами структуры биополимеров, молекулярными системами переизлучения внешней энергии. Перечисленные теории положены в основу физической модели цитоплазмы клетки, как сложного водного раствора, насыщенного молекулярно-водными структурами различной конфигурации и физико-химических свойств. Показано, что вода совершенно различно участвует в живом: во-первых, как водная составляющая цитоплазмы и, во-вторых, как гибкая долгоживущая структура, соединяющая между собой все биополимеры и биомолекулы цитоплазмы клетки, а также – межклеточной жидкости в протяженные и разветвленные «каналы», обеспечивающие энергетические связи удаленных клеток живого организма путем транспортировки квантов по этим системам без их поглощения водой, являющейся основой цитоплазмы.

Теоретические положения, представленные в докладе, иллюстрируются результатами экспериментов. К ним относятся: 1 – результаты Дж.Каррери [4], Э.Скотта [5] и А.Кокая [6], относящиеся к переизлучению энергии биополимерами; 2- результаты А.Коновалова и И.Рыжкиной [7], относящиеся к образованию наноассоциатов в высокоразбавленных растворах; 3 - результаты А.Алексеева и Л.Хохловой [8] – о водном режиме растений, и 4 - собственные результаты о состоянии воды в живых растениях.

Литература

1. Н.А.Бульенков. Роль модульного дизайна в изучении процессов системной самоорганизации, Биофизика, 2005, т. 50, №5. С. 620-664.
2. А.С.Давыдов. Солитоны в биоэнергетике. Киев. Наукова думка, 1984, 282с.
3. Л.Н.Галль. Физические принципы функционирования материи живого организма, Монография. Изд. СПбГПУ. 2014, 400с.
4. Careri G., Buontempo U., Galluzzi F., Scott A.C., Gratton E., Shyamsunder E. Spectroscopic evidence for Davydov-like solitons in acetanilide // Phys. Rev. 1984. В. 30. p. 4689.
5. Скотт Э. (2007). Нелинейная наука. Рождение и развитие когерентных структур. Изд.2.М., ФИЗМАТЛИТ, 560с.
6. А.А. Кокая, и др. Специфичность действия электромагнитного излучения преобразованного различными биоструктурами // Вестн. Росс. воен-мед. акад. – 2012. – № (40). – С. 163–168.
7. Коновалов А. И. Образование наноразмерных молекулярных ансамблей в высокоразбавленных водных растворах. // Вестник РАН, 2013, Т. 83, № 12, С. 1076–1082.
8. Хохлова Л.П., Бочкарева М.А. Водный обмен растений: итоги ЯМР исследований. // Ученые записки Казанского государственного университета 2009, т.151, №4, с.73-103.

Два типа водных структур в тканях листьев растений. Исследования методом L-диэлькометрии

И.Р. Галль, Л.Н. Галль.

*Институт аналитического приборостроения Российской академии наук. Санкт-Петербург, Россия
ivan.gall@mail.ru*

В работе методом низкочастотной L-диэлькометрии рассмотрены физико-химические свойства водной компоненты цитоплазмы живой клетки и межклеточной жидкости, связанные с их структурной организацией. Известно [1], что структура водной компоненты растения, как единой целостной системы, играет важнейшую роль в его водном режиме. Хотя она определяет развитие и приспособляемость растения к условиям внешней среды, экспериментальные исследования структуры водной компоненты весьма ограничены из-за отсутствия методов, чувствительных к состоянию воды и, в то же время, пригодных для исследования растений в их нативном состоянии. В данной работе для таких исследований растений впервые применена низкочастотная L-диэлькометрия, позволяющая проводить измерения в частотном режиме, характерном для структурных процессов в водных и водно-молекулярных системах живых растений без их разрушения. В методе L-диэлькометрии присутствие структуры воды определяется пиками тангенса диэлектрических потерь при изменении частоты ЭМП колебательного контура, в котором измеряемое растение размещено в катушке индуктивности этого контура. По изменению интенсивностей пиков в этом спектре в условиях искусственной засухи различных фитотест-объектов было показано присутствие в живых растениях водных структур двух типов: воды свободной и воды связанной. Оно определяется по зависимости поведения пиков в спектре от количества воды в растении в процессе его высыхания.

Полученные в работе результаты полностью коррелируют с результатами фитомониторинга растений, ведущегося в Казанской научной школе физиологов методом импульсного ЯМР [2] и трактуемых авторами как одновременное присутствие в живом растении структур воды двух типов. Теоретически эти результаты могут быть трактованы на основе привлечения теоретических представлений, сформулированных Н.А. Бульенковым. На ее основе «свободная» вода определяется нами, как протоплазма и межклеточная вода, наполненные ионами, малыми молекулами и биополимерами. Именно она ответственна за режим испарения. «Связанная», по нашим представлениям, это вода организованная в упорядоченные стержневые структуры из двух смежных спиралей 30/11, существование которых показано Н.А. Бульенковым методом модульного дизайна [3]. Она участвует в процессе организации сложной сети межмолекулярных и межклеточных коммуникаций растения, включая передачу сигналов через предполагаемые синапсоподобные контакты.

Использование теоретических представлений Бульенкова позволяет обосновать существование водных коммуникаций между биополимерами в клетке и между клетками, создающих, благодаря этому, единую целостную молекулярно-водную систему живого растения.

Литература

- 1, Галль Л.Н., Бердников А.С., Галль И.Р., Максимов С.И., Галль Н.Р. Диэлькометрические измерения структурных изменений в разбавленных водных растворах соединений натрия. Научное приборостроение 2020; т.30, №2, с.3-9.
2. Хохлова Л.П., Бочкарева М.А. Водный обмен растений: итоги ЯМР исследований.// Ученые записки Казанского государственного университета 2009, т.151, №4, с.73-103.
3. Желиговская Е.А., Бульенков Н.А. Стержневые структуры связанной воды: их возможная роль в самоорганизации биологических систем и недиссипативной передаче энергии. // Биофизика. 2017. Т. 62. № 5. СС. 837-845.

Молекулярно-динамическое моделирование процессов ассоциации в водных растворах солей биологически активных веществ. Роль противоиона

М.В. Венер

ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский просп., 31
mikhail.vener@gmail.com

Для большинства сокристаллов биологически активных веществ механизм повышения растворимости заключается в разрушении кристаллической решётки с высвобождением активного компонента (АФИ) и образованием пересыщенного раствора. В литературе данный процесс известен, как эффект «пружины и парашюта» [1]. На первой стадии («пружина») происходит быстрое растворение сокристалла и образование пересыщенного раствора АФИ. За этим следует стадия кристаллизации («парашют») метастабильных частиц биологически активного соединения и их осаждение в наиболее термодинамически стабильную форму при данных условиях. Данная стадия является критически важной для обеспечения необходимой терапевтической концентрации вещества и, как следствие, повышения его фармакологической активности. Зародыши в таких пересыщенных растворах появляются из-за образования ассоциатов молекул АФИ. Присутствие молекул коформера оказывает ингибирующее воздействие на указанные процессы за счет межмолекулярных взаимодействий, препятствуя их агрегации и уменьшая скорость кристаллизации и осаждения АФИ.

В работе [2] был исследован процесс образования димеров и более сложных ассоциатов АФИ с использованием методов молекулярной динамики с классическими силовыми полями (классическая МД) [3] и теории функционала плотности (ТФП) в континуально-дискретном приближении [4]. В качестве АФИ были выбраны 2-аминопиридин (2AmPyr) и 2-аминоникотиновая кислота (2AmNic), а в качестве коформера – малеиновая кислота (Mle). Для описания внутримолекулярных водородных связей (Н-связей) различного типа и силы была выполнена параметризация классических силовых полей. Методом классической МД моделировались процессы ассоциации систем [2AmPyr+Mle] и [2AmNic+Mle] в водных растворах. Расчеты проводились в *NPT*-ансамбле с силовым полем OPLS-AA-SPC/E [3]. Длина МД траектории составляла 200 нс, а шаг - 2 фс. Детали МД расчетов приведены в работе [2].

Для описания образования гетеродимеров использовалась кубическая ячейка 1x1x1, содержащая один цвиттер-ион АФИ, один малеат-ион и 1000 молекул воды. Было найдено, что гетеродимеры [2AmPyr+Mle] и [2AmNic+Mle] существуют около 100 пс, то есть являются *долгоживущими* частицами, которые можно зафиксировать экспериментально методами колебательной спектроскопии. Для описания образования более сложных ассоциатов (тримеров) использовалась ячейка 2x1x1, включающая два цвиттериона АФИ и два малеат-иона. Структуры димеров и тримеров, локализованные в результате МД моделирования, были использованы в последующих расчетах методом ВЗLYP/6-31G** в приближении СРСМ (вода). Посредством использования подхода Розенберга [5], были оценены энергии межмолекулярных Н-связей в этих структурах. Установлено, что суммарная энтальпия трех межмолекулярных Н-связей, образуемых группой CO₂⁻ малеат-иона, составляет более 70 кДж/моль. Таким образом, малеат-ион играет ключевую роль в процессах ассоциации в водном растворе, то есть процесс образования гетеродимеров с рассмотренными цвиттер-ионами АФИ является более предпочтительным, чем образования димеров АФИ, то есть процесс зародышеобразования.

[1] D. J. Good, N. Rodríguez-Hornedo, Solubility Advantage of Pharmaceutical Cocrystals, *Cryst. Growth Des.*, 9, 2252- 2264, (2009).

[2] M.V. Vener, D.E. Makhrov, A.P. Voronin, D.R. Shalafan, Molecular Dynamics Simulation of Association Processes in Aqueous Solutions of Maleate Salts of Drug-Like Compounds: The Role of Counterion, *Int. J. Mol. Sci.*, 23, 6302(1-16), (2022).

[3] D. van der Spoel, E. Lindahl, D. Hess, et al., GROMACS: fast, flexible, and free, *J. Comput. Chem.*, 26, 1701- 1718, (2005).

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

[5] M. Rozenberg, A. Loewenschuss, Y. Marcus, An Empirical Correlation Between Stretching Vibration Redshift and Hydrogen Bond Length, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 2699–2702, (2000).

Оптическая микроскопия одиночных наночастиц в водных средах для целей биомедицины

Г.О. Силаев¹, Ф.В. Верещагин¹, А.Т. Шайдулин², Е.О. Орловская², Ю.В. Орловский²,
Ю.Г. Вайнер¹

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

²Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, д.38

E-mail: vainer@isan.troitsk.ru

В подавляющем числе случаев наночастицы изучают в виде порошков или суспензий, что приводит к искажению информации об индивидуальных свойствах частиц. Поэтому разработка методов изучения и визуализации наночастиц на уровне одиночных является одним из актуальных направлений современной нанофотоники. Обычно, для визуализации одиночных наночастиц применяют электронный или зондовые микроскопы (туннельный, атомно-силовой, оптический ближнепольный и др.). Однако такие микроскопы характеризуются сложной процедурой подготовки образца и измерений и дороги. Кроме того, методы электронной микроскопии малоприменимы для исследований биологических объектов, особенно в водных средах. Важным ограничением при исследованиях объектов биологической природы является также то, что электронный луч или нанозонд могут оказывать сильное нежелательное воздействие на образец.

Методы оптической дальнеполевой микроскопии свободны от большинства из перечисленных недостатков и характеризуются высокой оперативностью, малым воздействием на образец, существенно более простой процедурой измерений. Однако традиционные приборы не обладают достаточной для указанных целей чувствительностью. Мы разработали высокочувствительный лазерный ультрамикроскоп, работающий по схеме «светового листа» и схеме скользящего падения, который позволяет визуализировать в водных растворах одиночные наночастицы, размерами до 20 и менее нанометров и определять их индивидуальные размеры, по сигналам упругого рассеяния света и путем анализа индивидуальных траекторий броуновского их движения.

Сообщается о результатах оптической диагностики коллоидных растворов одиночных диэлектрических нанокристаллов фторида лантана - LaF_3 , допированных ионами европия (Eu^{3+}) и неодима (Nd^{3+}), имеющих размеры в пределах 10 – 30 нм, и их конгломератов с применением разработанного микроскопа и развитых методик. Приводятся также результаты сравнительных измерений размеров одних и тех же наночастиц с помощью электронного и разработанных микроскопов, а также ансамблевых измерений наночастиц и их суспензий в воде с применением метода динамического рассеяния света (ДРС).

Исследования были поддержаны в рамках проекта РНФ № 22-22-00998

High Dilutions of Three Homeopathic Drugs Interact with Human Serum Albumin as Revealed by Electronic Spectroscopy

Nirmal Chandra Sukul*¹, Raj Kumar Singh², Sumit Ghosh³, Nivedita Pande⁴ and Anirban Sukul²

¹Department of Zoology, Visva-Bharati, Santiniketan, West Bengal, India.

²Department of Botany, Government General Degree College, Mangalkote, Panchanantala, KhudrunDighi, East Burdwan, West Bengal India.

³Sukul Institute of Homeopathic Research, Santiniketan, West Bengal, India.

⁴Department of Geography, Panihati Mahavidyalaya, Sodepur, Kolkata, India

*Correspondence E-mail: ncsukul@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-5888-3369>

Prof. Nirmal Chandra Sukul Ph.D., Email.ID: ncsukul@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0001-5888-3369>

Dr. Raj Kumar Singh Ph.D., Email.ID: rajfjps@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-9787-6177>

Sumit Ghosh M.Sc., Email.ID: sumitghosh7602@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0002-3766-9344>

Dr. Nivedita Pande Ph.D. Email ID: niveditapande2017@gmail.com

Dr. Anirban Sukul Ph.D. Email ID: anirsukul@gmail.com

Abstract

Homeopathy uses drugs in extreme dilutions which are mostly devoid of original drug molecules. The drugs in aqueous ethanol are prepared by serial dilution with the same solvent medium 1:100 followed by mechanical agitation or succussion. These diluted and succussed drugs are called potencies. Using isothermal calorimetry (ITC) we have already demonstrated that a homeopathy potency interacts with bovine serum albumin (BSA), human serum albumin (HSA) and insulin. Homeopathy potencies are administered on oral mucosa where exist many proteins including HSA. Saliva contains oral mucosal exudates. Salivary glands are surrounded by many capillaries through which molecules exchange. The purpose of the present study is to find out interaction between homeopathic potencies and HSA with the help of electronic spectroscopy. In this experimental study we have shown that homeopathic potencies of three drugs *Bryonia alba* (Br), *Rhux toxicodendron* (Rt), and *Thuja occidentalis* (Th) initiate their action on Human Serum Albumin (HSA). The potency- HSA complexation has been observed by electronic spectroscopy. The control, HSA plus water, shows only one peak at 216 nm but the potencies plus HSA show two peaks one at 205 nm and another around 265 nm. The first peak is due to the peptide bond. The mother tincture (MT) show a single peak indicating their action only on peptide bond. The first peak in the control shows a marked red shift. The second peak at higher wavelength is due to the aromatic amino acids. The first peak with the potencies shows a marked blue shift possibly due to a change induced by the potencies on the peptide bond. Unlike water control the potencies interact with aromatic amino acids. It is evident that the complexes made up of HSA and potency are different from those of the water control. This means that homeopathic potencies are not ordinary water, although they are identical in chemical composition. These drugs induced a change in the water structure of the aqueous solutions. This change in water structure is retained even when the original drug molecules are progressively depleted by serial dilution followed by mechanical agitation. Original molecules leave a specific mark on the water structure before they are removed from the aqueous solution by serial dilution.

- **Методы исследования водных растворов**

Плазмонный резонанс низкочастотного ВКР света при оптическом пробое воды

В.А. Бабенко¹, Н.Ф. Бункин², А.А. Сычев¹

*1-Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва Ленинский просп. 53, Россия
2-Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1*

e-mail:sychev4@yandex.ru

Показано, что спектры ВКР света воды, содержащей и не содержащей бабстоны, существенно различаются; в воде, содержащей бабстоны, появляется интенсивная линия вблизи 700см^{-1} . Экспериментальные результаты интерпретируются в рамках модели, которая предсказывает возбуждение резонансного плазмона внутри бабстона на разностной частоте накачки и излучения ВКР светана либрационных колебаниях молекул воды. Таким образом, увеличение интенсивности комбинационного рассеяния оказалось возможным за счет резонансного взаимодействия плазменных колебаний с либрациями молекул, расположенных вблизи поверхности бабстона. Полученные результаты интерпретированы в модели бабстонов с эффективным радиусом $R_b = 150$ нм. Основной вывод: при возбуждении в воде оптического пробоя бабстоны, подобно металлическим наночастицам, могут значительно усиливать сигнал низкочастотного ВКР; при этом частота плазмонного резонанса лежит в терагерцовой области.

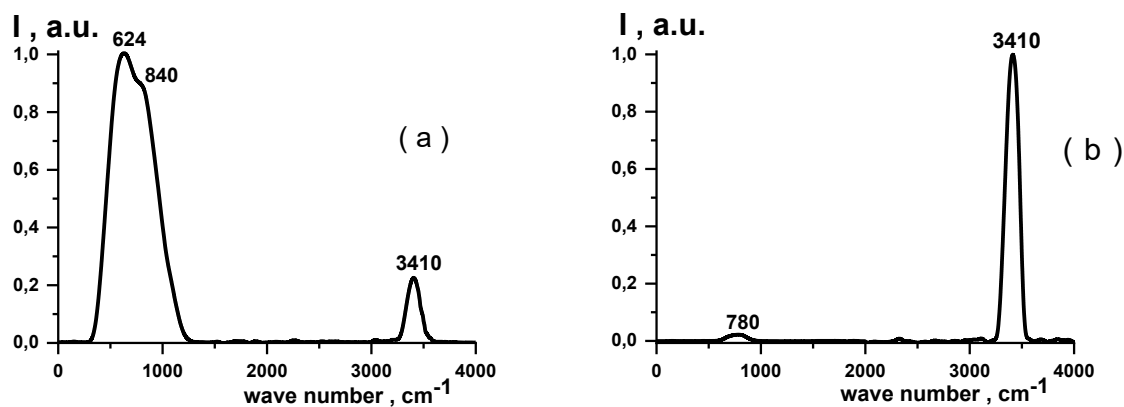


Рис. 1. Нормированные спектры ВКР света в воде (в режиме оптического пробоя) при возбуждении пикосекундным импульсом ($\Delta t = 20$ пс ; $\lambda = 532$ нм) с интенсивностью I , превышающей пороговое значение пробоя I_{BR} ($I > I_{BR}$) воды с различной концентрацией бабстонов:

- а) - нефльтрованная вода, находившаяся в контакте с атмосферой и обладающая высокой концентрацией бабстонов, интенсивность накачки $I = 2.7 \text{ TW/cm}^2 > I_{BR} = 0.4 \text{ TW/cm}^2$;
- б) - фильтрованная вода с малой концентрацией бабстонов, интенсивность накачки $I = 4.2 \text{ TW/cm}^2 > I_{BR} = 4.0 \text{ TW/cm}^2$.

Изотопное D/H управление скоростью химических и биологических процессов в водных растворах (молекулярный, клеточный уровни)

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

1- ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов"; 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6
Uspenskaya75@mail.ru

Введение. Начало 20 века ознаменовано фундаментальными основами ядерной индустрии, начало которым было положено последователями основоположника строения атома, как системы заряженных частиц – Сэра Джозефа Джона Томсона: А. Беккерелем, 1896; М. Планком, 1900; Ж. Перренем, 1908; М. Смолуховским 1906; Э. Резерфордом, 1911; Н. Бором 1913; Дж. Чедвиком 2020 и др.). Особенное внимание трудам Э. Резерфорда обусловлено предсказанию в 1920 г. существования атома водорода с массой 2 – дейтерия. В 1932 г. В журнале «The Physical Review» опубликована статья Гарольд К. Юри (H. Urey), сообщающая об открытии стабильного, нерадиоактивного изотопа водорода с дополнительным нейтроном - *deuterio*/ «второй». Получение D₂O электролизом водных растворов позволило приступить к интенсивному изучению его свойств. Двукратное увеличение атомной массы дейтерия (2,014 ед.) в сравнении с протием (1,008 ед.), вызывает более низкую частоту колебаний в связях C-D по сравнению со связями C-H, следовательно, обуславливает более низкую нулевую энергию связи с участием атома ²H (1,2–1,5 ккал/моль) и, следовательно, более высокую E_a разрыва связи C–D по сравнению с соответствующей связью C–H [1]. Этот эффект называется *первичным кинетическим изотопным эффектом* (КИЭ). Отличительные свойства дейтерия по сравнению с протием создают огромный спрос во многих областях, например, фармацевтической, для изменения свойств абсорбции, распределения, метаболизма и выведения лекарственного средства (ADME). Используя преимущества КИЭ, модифицируются фармакокинетические и фармакодинамические свойства, что повышает метаболическую стабильность и, следовательно, позволяет использовать более низкие дозы и проч. **Цель работы** – изучение эффектов варьирования D/H на управление скоростью химических и биологических процессов.

Объекты и методы. Фармацевтические субстанции разных классов и физико-химических свойств (левофлоксацин, бендазол, топирамат, глюкоза); образцы воды с различным соотношением D/H: бидистиллированная (> 18 MΩ × см⁻¹ at 25 °C, Merck Millipore) с природным соотношением D/H ~155 ppm; обездейтерированная вода (ddw, ≤1ppm D₂O, C.I. laboratories); D₂O (99.9 atom % D, ALDRICH); метод Low Angle Laser Light Scattering (LALLS) (Malvern Instruments, UK); *Spirotox* method.

Результаты и обсуждение. Проведенные рутинные исследования по выявлению различий в растворении фармацевтических субстанций в воде (пример – левофлоксацина полугидрат) продемонстрировали зависимость скорости процесса от содержания тяжелого изотопа ²H: растворение субстанции в воде, обедненной тяжелым изотопом, протекает, в среднем, в 1,2-3 раза быстрее, чем в воде Milli-Q, а в тяжелой воде – в 3-5 медленнее: $\frac{k_H(ddw)}{k_D(MilliQ)} = 1,2$; $\frac{k_H(ddw)}{k_D(D2O)} = 4,4$;

$\frac{k_H(MilliQ)}{k_D(D2O)} = 3,6$. Интересные результаты наблюдения за КИЭ достигнуты в исследовании аррениусовской кинетики гибели клеточного биосенсора *Spirostomum ambiguum*: содержание ²H в водном растворе, соответствующее t_{max} времени жизни инфузории, составляет 80–120 ppm, т.е. ниже, чем в природной воде (~155 ppm) в соответствии со стандартом VSMOW-2.

Заключение. Таким образом масштабируемые методы дейтерирования, включающие вариации D/H в растворителе, представляют интересный потенциал для инноваций в химии и фармации, например, в модификации свойств лекарственных молекул.

Особенности структурных переходов в водных средах с активными формами кислорода

Л.В. Беловолова, М.М. Беловолов, М.В. Глушков

ФИЦ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
est123321@mail.ru

Активные формы кислорода (АФК) присутствуют во всех водных средах, поскольку молекулы воды постоянно разлагаются и возбуждаются под влиянием радиационного фона Земли и других физико-химических факторов. Наличие АФК приводит к тому, что в разбавленных водных средах формируются долгоживущие неравновесные состояния, ритмически меняющиеся со временем. В частности, после некоторых воздействий на воду можно видеть долговременные колебания интенсивности хемилюминесценции, флуоресценции, рэлеевского и комбинационного светорассеяния, изменения окислительно-восстановительного потенциала, электропроводности и рН. Колебания параметров сигналов возникают из-за периодических изменений состояния системы АФК-вода, связанных с накоплением перекисей и отрицательно заряженных радикалов АФК на поверхностях паровоздушных пузырьков, и их тесной связью с протонами водного окружения. Этой системе присущи периоды относительно длительных перестроек структуры, обусловленных накоплением и адсорбцией АФК, и ее последующих быстрых распадов. Накопление перекисей и рост электрического заряда поверхности пузырьков ограничиваются изменениями рН воды вблизи поверхности пузырьков в процессе образования перекисей и ростом степени кооперативности процессов в среде. Электронные спины адсорбированных радикалов АФК влияют на процессы с участием ядерных спинов протонов молекул воды и чувствительность системы к электрическим и магнитным полям. Механические воздействия на воду, такие как встряхивание или переливание, способствуют взаимному ориентированию отдельных областей колебаний электрического заряда водной среды и стабилизации состояния водно-пузырьковой структуры при дальнейших разбавлениях. В определенных фазах колебаний состояния АФК появляется и растет чувствительность системы к внутренним флуктуациям и внешним воздействиям, в том числе энергетически слабым, что приводит к разрушению структуры и высвечиванию избытка энергии в виде интенсивной вспышки излучений с участием синглетного кислорода в широкой области спектра и хаотическим колебаниям параметров среды. Эти моменты четко регистрируются методами фликкер-шумовой (ФШ) спектроскопии, разработанной С.Ф. Тимашевым. Появление ФШ обусловлено эффектом перемежаемости, который представляет собой смену относительно длительных участков регулярного во времени поведения характеристик неравновесной динамической системы участками хаотических всплесков. Для выявления моментов наиболее резких изменений (всплесков интенсивности измеряемой величины) анализируются факторы нестационарности (ФН), отражающие структурные перестройки в исследуемых системах и сравниваются резонансные частоты, свойственные эволюционной динамике каждой из рассматриваемых систем. Опыт показал, что наиболее информативные результаты исследований динамики светорассеяния в водных системах можно получить при одинаковом воздействии на них (переливание, встряхивание, механическое перемешивание и др.) перед проведением эксперимента. Такая обработка резко усиливает проявление идущих в воде релаксационных процессов, характер которых зависит от состояния системы АФК в данный промежуток времени. Для одновременно приготовленных систем 15С-разбавления водой (15-ое сотенное разведение) из NaCl, KCl и ацетона, а также 15С-разбавления исходной воды, получены близкие спектры ФШ. Однако в каждой из этих систем они имеют разную интенсивность отдельных компонент спектра ФН и разный вклад белого шума в один промежуток времени, что свидетельствует о разном динамическом состоянии систем АФК, определяемом исходными растворами и условиями приготовления. Частота колебаний состояния системы АФК в чистой воде в нормальных условиях не превышает нескольких раз в сутки, но сильно возрастает в присутствии малых добавок. Эффект сложным образом зависит от концентрации и вида добавок. Предполагается, что часто наблюдаемая плохая воспроизводимость результатов, полученных различными чувствительными методами измерений для разбавленных водных сред, обусловлена неконтролируемым состоянием системы АФК и разными ритмами ее колебаний.

Подавление активности вируса табачной мозаики слабым СВЧ полем (9&12 ГГц, 100 мкВт/см²)

С.М. Першин¹, О.В. Карпова², А.Н. Фёдоров¹, М.В. Архипенко², В.Б. Ошурко^{1,3}

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

²Биологический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия

³Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", 127055 Москва, Россия

E-mail: pershin@kapella.gpi.ru

Впервые, насколько нам известно, мы подавили (до 50%) активность вируса табачной мозаики (ВТМ) [1,2] при облучении его суспензии в буферном водном растворе трис-гидроксиметиламинометанхлорида, 0,01М трис-НСl (рН 7.5) низкоинтенсивным (100 мкВт/см²) СВЧ излучением (9 ГГц) при концентрации $\sim 0.5 \times 10^{12}$ см⁻³ в течение 60 минут. Вирус табачной мозаики (ВТМ) [1] представляет собой одноцепочечный РНК-вирус в форме полой трубочки длиной 300 нм и диаметром 18 нм с отверстием ~ 4 нм, который поражает широкий спектр растений, особенно табак и другие представители семейства пасленовых. Суспензию вирусов приготовили на кафедре вирусологии биологического факультета МГУ [2]. Объем суспензии 2 мл делили на четыре равные части (№1,2,3,4) объемом 0.5 мл в полиэтиленовые пробирки с крышкой. Образцы 1 и 2 облучали СВЧ-излучением с частотой 9 и 12 ГГц соответственно, на установке Рис.1. При этом образцы 3 и 4 хранили в нормальных условиях без облучения. Затем облученные (1 и 2) суспензии вирусов наносили на левую половину 5-ти листков на двух кустиках табака, соответственно. Правую половину этих листков покрыли необлученным (3 и 4) образцом ВТМ. Через 5 дней, когда ВТМ образовал видимые пятна поражения на листьях (см. Рис. 2, 5-й день заражения), эти 10 листьев были удалены с растений. Очаги заражения на левой и правой половине листа подсчитывали отдельно и наносили на график Рис.3.

Из рис.3 видно, что облучение на частоте 9 ГГц даёт стойкий результат подавления от 40% до 15% активности ВТМ. Напротив, после облучения на частоте 12 ГГц регулярное снижение инфекционной активности ВТМ очевидно.

Мы предположили, что обнаруженное подавление активности вирусов обусловлено селективным нагревом вирусов в СВЧ поле. Однако измерение температуры до и после облучения термопарой с чувствительностью $\pm 0,10$ °С и ИК-радиометром с точностью $\pm 0,05$ °С не показало заметных отличий. Другим механизмом может быть явление резонансного взаимодействия СВЧ-излучения с собственными акустическими модами ВТМ, либо индуцированными диполями [3-5], что требует отдельного изучения.



Рис.1. Установка облучения вирусов СВЧ. Рис.2. Поражение листа табака ВТМ. Рис.3. Число очагов ВТМ

References

- [1] M. Zaitlin "The Discovery of the Causal Agent of the Tobacco Mosaic Disease." In *Discoveries in Plant Biology*. S.D. Kung and S.F. Yang eds, (World Publishing Co. Hong Kong, 1998), pp.105-110.
- [2] O. V. Karpova, A. D. Kudryavtseva, V. N. Lednev, T. V. Mironova, V. B. Oshurco, S. M. Pershin, E. K. Petrova, N. V. Tcherniega, and K. I. Zemskov, "Stimulated low-frequency Raman scattering in a suspension of tobacco mosaic virus," *Laser Phys. Lett.* **13**, 085701-4 (2016).
- [3] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*, 3d Ed. (J. Willey & sons, New York, 1962).
- [4] V. I. Kovalev, "Photoelectric Effect at Sub-Photon Energy in Incident Pulsed Laser Radiation," arXiv:1903.00285[physics.optics], pp. 1-8 (2019).
- [5] V.I. Kovalev, S.M. Pershin, M.V. Arkhipenko, A.N. Fedorov, O.V. Karpova, V.B. Oshurko, "On the Origin of a Low Intensity Microwave Irradiation Effect on Tobacco Mosaic Virus Activity", *Proc. Of Frontiers in Optics / Laser Science* © OSA 2019" Sept 14-19 www.osa-opn.org/bio-quantum

Ионная динамика спиновой конверсии изомеров воды

Serge Kernbach

CYBRES GmbH, Research Center of Advanced Robotics and Environmental Science, Stuttgart, Germany

serge.kernbach@cybertronica.de.com

Пара- и орто-изомеры воды обладают различными физическими и химическими свойствами [1]: химической активностью, поведением в электрическом поле, магнитным моментом, вязкостью и поверхностным натяжением, скоростью испарения [2] и рядом других свойств. Интерес к изомерам воды объясняется их особенностями: они проявляют себя как разные виды молекул, изменяют квантовые спиновые состояния при взаимодействии с другими молекулами, имеют низкую энергию спиновой конверсии. Когда орто-/пара-равновесное состояние 3:1 отклоняется к неравновесному, пробы воды демонстрируют различные физические и химические изменения. Например, электрохимическая реакционная способность пара- и орто-изомеров различается примерно на 24% [3], поэтому образцы воды в неравновесном спиновом состоянии будут демонстрировать различную ионную динамику в химических и биохимических реакциях. Большинство экспериментов по спиновой конверсии проводится в газовой фазе; ожидается, что льдоподобные структуры в воде [4] будут способствовать долговременному неравновесному состоянию 1:1 орто-/пара-изомеров также и в жидкой фазе. По данным ряда авторов [5], спиновая конверсия в жидкой воде наблюдалась в условиях слабого электрического и магнитного полей, гидродинамической кавитации, лазерного излучения и других воздействующих факторов. Поскольку спиновые состояния являются квантовыми объектами, некоторые необычные эффекты, такие как спин-спиновые взаимодействия или макроскопическая запутанность, также могут наблюдаться в водных системах. Зависимость спиновых состояний от макроскопических физических и химических процессов может служить основой для создания квантовых сенсоров и преобразователей.

Обнаружение спиновых изомеров проводят оптическими, электрохимическими или физическими методами. В частности, к физическим методам относятся измерения кинематической вязкости, скорости испарения и эффектов поверхностного натяжения. Электрохимические методы основаны на различной химической активности изомеров. Например, поглощение CO₂ и O₂ из атмосферы порождает цепь электрохимических реакций, ионные продукты которых можно измерить с помощью электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Значительные изменения наблюдаются в спектрах низкочастотной ЭИС (и оптических УФ спектрах поглощения) в образцах, подвергшихся воздействию слабого магнитного поля [6], что можно объяснить различной ионной реактивностью, вызванной спиновой конверсией. Эта презентация обобщает экспериментальные результаты по электрохимическим методам и спиновым изомерам воды, и необычным фотонным (свет-материя) и магнитным (Раби) явлениям в системе электрохимических квантовых осцилляторов, основанных на спиновой конверсии. Автор обсуждает потенциально различную теплоемкость изомеров и приводит экспериментальные свидетельства этой гипотезы.

[1] V.I. Tilhonov and A.A. Volkov. Separation of water into its ortho and para isomers. *Science* 296(5577):2363–2363, 2002.

[2] S. Poulose *et al.*, Evaporation of water and urea solution in a magnetic field; the role of nuclear isomers, *Journal of Colloid and Interface Science*, 629B, 814–824, 2023

[3] A. Kilaj *et al.* Observation of different reactivities of para-and ortho-water towards cold diazenylium ions. *Nat Commun.*, 9(1):2096, 2018.

[4] B. Monserrat *et al.* Liquid water contains the building blocks of diverse ice phases. *Nat Commun* 11, 5757, 2020.

[5] S. Pershin. Ortho-para spin conversion of H₂O in aqueous solutions as a quantum factor of the Kononov paradox. *Biophysics*, 59:986–994, 11 2015.

[6] S. Kernbach, Electrochemical characterization of ionic dynamics resulting from spin conversion, *J. Electrochem. Soc.* 169(6) 067504, 2022

Низкочастотное вынужденное рассеяние лазерного излучения в водных суспензиях вирусов в частотном диапазоне 1-60 ГГц

**А.Ф. Бункин¹⁾, М.А. Давыдов¹⁾, С.М. Першин¹⁾, А.Н. Федоров¹⁾, М.В. Архипенко²⁾,
О.В. Карпова²⁾**

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

²⁾ *Биологический факультет, МГУ им. М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Россия
abunkin@kapella.gpi.ru*

Впервые рассчитаны и последовательно измерены в одинаковых условиях и геометрии эксперимента спектры низкочастотного вынужденного рассеяния (НВР) в суспензии двух морфологически близких вирусов: мозаики альтернантеры (ВМАльт) и х-вируса картофеля (ХВК) в частотном диапазоне 1-60 ГГц. В спектрах НВР зафиксированы значимые (сотни МГц) различия, частот низкочастотных резонансов исследованных вирусов, позволяющие их идентифицировать, а также воздействовать на них на резонансных частотах с целью подавления их активности. Различие низкочастотных спектров вынужденного рассеяния лазерного излучения, несмотря на сходную морфологию вирусных наночастиц обусловлено, по нашему мнению, различием механических свойств вирусов, в частности модуля Юнга.

В отдельной серии экспериментов были исследованы суспензии вируса табачной мозаики (ВТМ), при концентрациях частиц суспензии $\sim 1 \times 10^{12}$ и $\sim 2.0 \times 10^{12}$ см⁻³, был зарегистрирован сигнал низкочастотного вынужденного рассеяния с частотами ~ 31.17 и ~ 43.5 ГГц, который обусловлен наличием собственных колебательных частот исследуемых частиц ВТМ. Изменение температуры суспензии при заданной концентрации частиц вируса приводит к существенному изменению наблюдаемого спектра НВР. Обнаруженный когерентный сигнал первой стоксовой компоненты с частотным сдвигом (~ 43.5 ГГц) хорошо совпадает с проведёнными нами оценками значений собственных частот колебаний цилиндрических наночастиц в жидкой среде.

Интерфейс вода - белок. Границы применения различных физико-химических методов

Р.М. Саримов¹, Е.И. Нагаев¹, Т.А. Матвеева¹, С.В. Гудков¹,

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, ИОФ РАН

rusa@kepella.gpi.ru

В работе исследовались возможности применения различных методов для исследования водных растворов белков лизоцим куриного яичного белка (HEWL, молекулярный вес 14.3 кДа), бычий сывороточный альбумин (BSA, 66.4 кДа), иммуноглобулин G (IgG, 150 кДа) в широком диапазоне концентраций. Применялись как методы, исследующие физико-химические свойства растворов, такие как: измерение удельного сопротивления, окислительно-восстановительного потенциала, pH, растворенного O₂, перекиси водорода, ультразвуковая спектроскопия, реометрия, так и методы, измеряющие оптические свойства веществ, абсорбционная и флуоресцентная спектроскопия, рефрактометрия и динамическое светорассеяние. По результатам экспериментов выявлены минимальные концентрации белков, необходимые для детектирования данными методами. Показаны временные зависимости между приготовлением деионизованной воды для растворения белка и физико-химическими параметрами раствора. Показана необходимость и ограничения применения буферов для растворов белков с разными изоэлектрическими точками.

Процессы гелеобразования в низкомолекулярных водных растворах L-цистеина, нитрата серебра, сульфата меди и хитозана

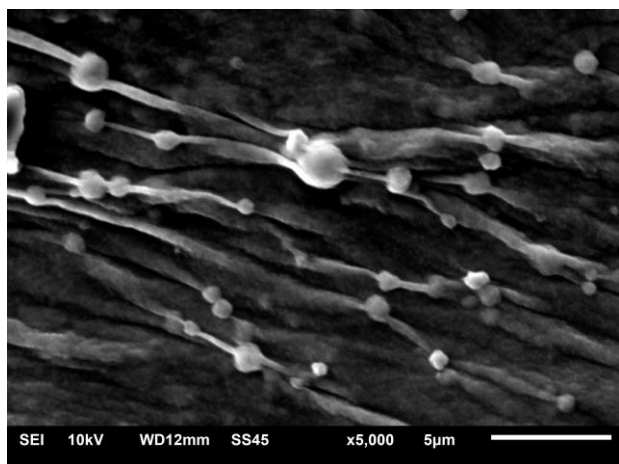
Г. Зеников, С. Хижняк, А. Иванова, П. Пахомов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», химико-технологический факультет,
г. Тверь, ул. Садовая, 35 (корпус 3)

zenikov.german@mail.ru

В данной работе изучаются процессы гелеобразования в низкоконцентрированных водных растворах серосодержащей аминокислоты L-цистеин (L-Cys), нитрата серебра, сульфата меди (CuSO_4) и природного полисахарида хитозана (ХЗ). Биополимер ХЗ обладает рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, способность к биodeградации, нетоксичность, антимикробная активность, что может улучшить свойства получаемых на основе L-Cys и нитрата серебра супрамолекулярных систем биомедицинского назначения.

Образцы были получены двухстадийным методом. На первой стадии синтезируют цистеин-серебряный раствор (ЦСР), на второй – в полученный раствор добавляют инициаторы гелеобразования – электролит CuSO_4 и низкомолекулярный, водорастворимый хитозан. В работах [1, 2] в качестве инициатора использовали сульфат натрия (Na_2SO_4). Однако, согласно нашему предположению, двухзарядный катион меди обеспечит большее количество сшивок между фрагментами геле-сетки по сравнению с катионом натрия, что может усилить прочностные свойства гидрогелей. В работе исследовали два типа образцов: ЦСР- CuSO_4 и ЦСР- CuSO_4 -ХЗ. Молярное отношение L-Cys к Ag^+ в образцах составляет 1:1,27, концентрация аминокислоты – 3,0 мМ, концентрацию CuSO_4 варьировали в пределах от 0,2 до 1,0 мМ, ХЗ – от 0,01 до 0,05 об.%. Обнаружено, что в определенном диапазоне концентраций CuSO_4 и ХЗ образуются (in situ) прозрачные, устойчивые во времени гидрогели, проявляющие тиксотропные свойства. С помощью физико-химических методов (вискозиметрии, УФ спектроскопии, динамического светорассеяния, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии) исследованы прочностные и структурные характеристики гидрогелей различного композиционного состава: ЦСР- CuSO_4 и ЦСР- CuSO_4 -ХЗ.



СЭМ фотография образца, содержащего ЦСР, сульфат-анион и хитозан

Установлено, что под воздействием хитозана изменяются электронная конфигурация супрамолекулярных кластерных цепочек ЦСР, состоящих из цвиттер-ионов меркаптида серебра, и размер формирующихся в растворе наноагрегатов. Следует заметить, что введение хитозана в ЦСР- CuSO_4 гидрогели не приводит к повышению прочности образцов, однако оказывает заметное влияние на морфологию трехмерной геле-сетки, что подтверждено результатами СЭМ и ПЭМ.

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии центра коллективного пользования ТвГУ.

[1] Г. Зеников, С. Хижняк, П. Пахомов. Супрамолекулярные гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра и хитозана. Вестник Тверского Государственного Университета, серия «Химия» №4(46), 2021, стр. 131-141, 2021.

[2] Г. Зеников, С. Хижняк, П. Пахомов, Супрамолекулярные гидрогели на основе аминокислоты L-цистеин, нитрата серебра и хитозана, Кластер конференций 2021: тезисы докладов (20-24 сентября 2021 г., Иваново, Россия), стр. 371-372, 2021.

Свечение влажного воздуха, индуцированное УФ-фотонами сверх-низкой интенсивности.

В. Воейков¹, Е. Буравлева¹, С. Чалкин²

1-Биологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва,

2-Российское Космическое Агентство, Москва

v109028v1@yandex.ru

Обнаружено новое явление: инициирование сверхслабым источником УФ-фотонов появления во влажном воздухе активных форм кислорода (АФК), развитие разветвленно-цепных окислительных реакций, генерация электронного возбуждения, распространяющегося в воздухе на макроскопические расстояния от источника УФ-фотонов. Явление было обнаружено при эксплуатации детектора фотонов, оснащенного обращенными друг к другу двумя ФЭУ: одного со спектральной чувствительностью в видимом диапазоне (В-ФЭУ), другого – в УФ-диапазоне (УФ-ФЭУ). При наличии между двумя ФЭУ оптического контакта, темновой ток В-ФЭУ выше, чем когда ФЭУ разделены непрозрачным экраном или УФ-ФЭУ выключен. Темновой ток В-ФЭУ возрастал с повышением влажности воздуха и почти исчезал, если через камеру пропускали сухой воздух. Однако влажность воздуха не влияла на фототок В-ФЭУ если тот отделяли от УФ-ФЭУ непрозрачным экраном. Независимо от наличия экрана фототок УФ-ФЭУ возрастал с увеличением влажности воздуха. Это свидетельствовало, что УФ-ФЭУ возбуждает водяной пар в камере для образцов, что приводит к излучению фотонов в УФ- и видимом диапазонах спектра и что волны возбуждения могут распространяться на несколько сантиметров от УФ-ФЭУ до В-ФЭУ. Характеристики фототока обоих ФЭУ от зависели от летучих примесей в воздухе; наблюдалось появление высокоамплитудных и низкочастотных колебаний излучения.

Для объяснения явления предложена следующая гипотеза. Окно УФ-ФЭУ изготовлено из кристалла MgF_2 , способного адсорбировать и организовывать воду. Толщина водяной пленки зависит от влажности воздуха. При работе ФЭУ процессы лавинообразного усиления электронного тока сопровождаются обратным рассеянием фотонов, включая УФ-фотоны, которые могут выходить обратно через прозрачное для них окно УФ-ФЭУ. Интенсивность этого излучения очень слаба, но когда они поглощаются водной пленкой, покрывающей поверхность УФ-ФЭУ, то молекулы воды расщепляются на радикалы – атом Н и ОН ($H-O-H \rightarrow H\bullet + OH\bullet$). В присутствии кислорода в воздухе развиваются цепные процессы с участием свободных радикалов. Они сопровождаются излучением фотонов, и скорость темнового тока УФ-ФЭУ растет. При достаточной интенсивности этих процессов пленка воды может разрушиться, а затем восстанавливаться. Это приводит к развитию колебательных режимов излучения. Распространение возбуждения от пленки воды, адсорбированной на окне УФ-ФЭУ, на расстояние 5 см и, к тому же, с усилением является новым и неожиданным наблюдением.

Подобные процессы могут происходить во многих природных системах, где существуют структурированные водные пленки. Аналогичные условия характерны для скоплений воды и ледяных микрочастиц в верхних слоях атмосферы, которые могут поглощать космическое излучение. Распад природных радиоактивных изотопов, таких как K^{40} , может вызывать окислительные процессы с разветвленной цепью в пленках воды, поглощенных поверхностями природных минералов. В частности, такие процессы могут быть связаны с терапевтическими эффектами галотерапии (спелеотерапии). Такие процессы могут приводить к продукции в природе отрицательно заряженных аэроионов Чижевского (супероксид-анион радикалов). Значительная часть клеточной воды, воды на границе раздела клетка-межклеточный матрикс и на границе раздела организм-окружающая среда высоко структурирована и многослойна, а кванты энергии, достаточно высокие для расщепления воды, непрерывно генерируются в ходе метаболических процессов. Можно предположить, что биологические поверхности могут выступать в роли усилителей генерации фотонов, влияющих на биологические процессы.

Адсорбция метиленового синего на поверхности полимерной мембраны; зависимость от изотопного состава водного раствора

П.Н. Болоцкова, Н.Ф. Бункин, В.А. Козлов

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

bolotskova@inbox.ru

Показано, что при набухании полимерной мембраны Нафiona в воде полимерные волокна раскручиваются в объем окружающей жидкости, причем этот эффект контролируется содержанием дейтерия. Представлены результаты исследования динамики адсорбции метиленового синего (МС) на поверхности Нафiona для растворов МС на основе природной воды (содержание дейтерия 157 ppm, имеет место эффект разматывания полимерных волокон) и на основе воды, обедненной дейтерием (deuterium depleted water, DDW, содержание дейтерия 3 ppm, эффекта разматывания нет). Кроме того, исследована динамика десорбции воды с поверхности полимерной мембраны при ее высыхании после вымачивания в растворе МС на основе природной воды и DDW. Оказалось, что в растворах на основе природной воды скорость адсорбции и десорбции воды МС выше, чем в растворах МС на основе DDW. Также оказалось, что количество МС, адсорбированного на мембране Нафiona, в случае раствора на основе природной воды больше, чем в случае раствора на основе DDW. Наконец, было обнаружено, что десорбция воды при высушивании мембраны сопровождается изменением спектра поглощения МС на поверхности Нафiona, причем это изменение происходит раньше в случае раствора МС на основе DDW. Таким образом, с помощью бесконечно малых изменений содержания дейтерия (от 3 до 157 ppm) в водном растворе, в котором происходит набухание полимерной мембраны, можно управлять динамикой процессов адсорбции и десорбции. Предложена качественная модель, связывающая наблюдаемые эффекты с замедлением диффузионных процессов внутри слоя размотанных полимерных волокон.

Набухание полимерной мембраны в воде с разным изотопным составом; управление динамикой люминесценции с помощью ультразвуковых волн

П.Н. Болоцкова, Н.Ф. Бункин, В.А. Козлов, А.О. Кравченко

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

ikrav514@gmail.com

Изучена временная динамика люминесценции с поверхности полимерной мембраны Нафиона вымачивании в обычной природной воде (содержание дейтерия 157 ppm) и воде, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия равно 3 ppm). Одновременно мембрана Нафиона облучалась ультразвуковыми импульсами длительностью 1 микросекунда в геометрии скользящего или нормального падения. Режимы люминесценции были изучены при облучении мембраны одной ультразвуковой волной или двумя встречными волнами. Оказалось, что ультразвуковые волны, падающие нормально на поверхность мембраны, не влияют на динамику люминесценции. В то же время при ультразвуковом облучении мембраны в геометрии скользящего падения наблюдаются резкие скачки интенсивности люминесценции, и характер этих скачков зависит от режима облучения: одной или двумя ультразвуковыми волнами, то есть можно управлять динамикой люминесценции с поверхности мембраны. Такая возможность обусловлена эффектом разматывания полимерных волокон с поверхности полимера в объем жидкости в процессе набухания. Оказалось, что этот эффект зависит от содержания дейтерия в жидкости. Именно, в экспериментах по динамическому светорассеянию на микронных частицах Нафиона в суспензиях на основе обычной природной воде (содержание дейтерия равно 157 ppm) и на основе воды, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия равно 3 ppm) было установлено, что в первом случае эффект разматывания имеет место, а во втором случае этого эффекта нет. Влияние встречных ультразвуковых волн на динамику люминесценции проявляется именно при набухании в обычной воде. Это влияние объясняется в рамках модели Форстеровского резонансного переноса энергии люминесцентного возбуждения от донора к акцептору люминесценции; доноры и акцепторы люминесценции расположены на концах полимерных волокон, размотанных в объем воды. При облучении полимерной мембраны двумя встречными ультразвуковыми волнами в слое размотанных волокон возникает поглощение ультразвука, что приводит к появлению встречных акустических течений поперек размотанных волокон. Эти течения приводят к изменению средних расстояний между донорами и акцепторами люминесценции, что, в свою очередь, приводит к эффектам тушения / усиления люминесценции.

Эффекты деполяризованного рассеяния низкочастотного излучения на анизотропных металлических наночастицах при набухании полимерной мембраны в воде с разным изотопным составом

П.Н. Болоцкова, Н.Ф. Бункин, В.А. Козлов, С.М. Исмаилов

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

is_s_mik@mail.ru

Изучена фотолюминесценция с поверхности полимерной мембраны Нафион при набухании в водных суспензиях наночастиц коллоидного золота. Эти суспензии были приготовлены на основе обычной природной воды с содержанием дейтерия 157 ppm, а также на основе воды, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия 3 ppm). Было исследовано два вида суспензий коллоидного золота. В первую суспензию добавлялись соли двухвалентных металлов, что приводило к агрегативной неустойчивости коллоидных наночастиц и образованию анизотропных кластеров. Во второй суспензии соли двухвалентных металлов отсутствовали, и суспензия представляла собой практически монодисперсную систему из сферически симметричных наночастиц коллоидного золота. Если эти суспензии были приготовлены на основе воды с содержанием дейтерия 157 ppm, то добавки анизотропных коллоидных наночастиц кластерного типа приводили к стохастическим скачкам интенсивности люминесценции, в то время как в суспензиях сферически симметричных наночастиц стохастических осцилляций интенсивности люминесценции не наблюдалось. В то же время, в суспензиях на основе воды, обедненной по дейтерию, стохастических осцилляций не наблюдалось ни для изотропных, ни для анизотропных наночастиц. Кроме того, оказалось, что если поместить экспериментальную установку в пермаллоевый контейнер, то есть обеспечить экранировку от возможных внешних низкочастотных источников, то стохастические осцилляции также не наблюдаются независимо от изотопного состава воды и анизотропных свойств наночастиц. Возникновение стохастических осцилляций связывается с деполяризованным рассеянием низкочастотной линейно поляризованной электромагнитной волны. Источником этого излучения, возможно, являются низкочастотные пульсации нейтронных звезд или белых карликов; линейный характер поляризации может быть связан с синхротронной природой этого излучения. Если это излучение рассеивается на изотропных коллоидных наночастицах, деполяризованная компонента рассеянного излучения отсутствует, но при рассеянии на анизотропных наночастицах рассеянное излучение деполяризовано, то есть возникает случайная компонента напряженности электрического поля рассеянного излучения в плоскости полимерной мембраны. Основываясь на установленном ранее экспериментальном факте, что полимерные волокна разматываются в объеме обычной природной воды, но этот эффект отсутствует для воды, обедненной по дейтерию, и имея в виду Форстеровский механизм резонансного переноса энергии люминесцентного состояния от донора люминесценции к акцептору, можно построить на качественном уровне теоретическую модель, описывающую наблюдаемые явления.

Анализ структуры водных растворов этиленгликоля методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

В.С. Новиков¹, С.О. Любимовский¹, К.О. Айыыжы¹, М.М. Годяева^{2,3}

1- Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38

2- Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет почвоведения, Российская Федерация, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12

3- Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ, Российская Федерация, 109428, Москва, 1-ый Институтский проезд, д. 5

vs.novikov@kapella.gpi.ru

Этиленгликоль (ЭГ) используется как модельное соединение при исследовании внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей. Моделирование методом функционала плотности для изолированной молекулы [1] показало, что наиболее вероятная конформация ЭГ содержит *g_{OH}*-конформер относительно торсионного угла O-C-C-O и внутримолекулярную водородную связь. Однако в жидком ЭГ и в водных растворах ЭГ на конформационный состав молекул ЭГ и, как следствие, на физико-химические свойства могут оказывать влияние межмолекулярные водородные связи. Поскольку водные растворы ЭГ широко используются как антифризы, теплоносители и криопротекторы, то исследование структуры водных растворов ЭГ представляет не только фундаментальный, но и прикладной интерес.

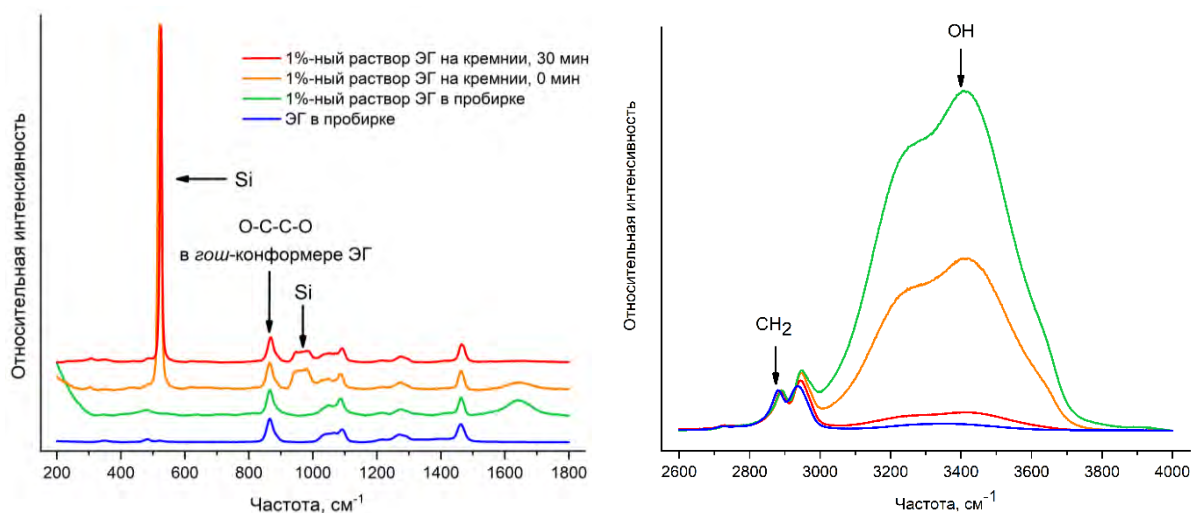


Рис. 1. Спектры КР ЭГ в пробирке, 1%-ного водного раствора ЭГ в пробирке и на подложке из кристаллического кремния сразу после нанесения и через 30 минут.

В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) исследуется эволюция структуры водных растворов ЭГ как при изменении содержания ЭГ в растворе, так и при нанесении растворов на подложки из различных материалов. В качестве примера, на рисунке 1 продемонстрированы изменения в спектрах КР 1%-ного раствора ЭГ, нанесенного на кремниевую подложку. Установлено, что содержание воды в растворе на подложке быстро уменьшается со временем и может быть определено по отношению интенсивностей полос валентных колебаний OH связей и валентных колебаний CH₂ групп молекул ЭГ. Анализ спектров растворов показал, что конформационный состав молекул ЭГ при изменении содержания ЭГ в растворе или при нанесении на подложку меняется незначительно. Таким образом, показано, что спектроскопия КР является эффективным методом анализа химического и конформационного состава водных растворов ЭГ.

[1] V.V. Kuzmin, V.S. Novikov, E.A. Sagitova et al., Correlations among the Raman spectra and the conformational compositions of ethylene glycol, 1,2- and 1,3-propylene glycols, J. Mol. Struct., 1243, 130847 (11 pp.), (2021).

Модуляция добротности при внутрирезонаторном вынужденном низкочастотном комбинационном рассеянии в водных суспензиях наночастиц

М. У¹, Д. Би², М.А. Карпов², А.Д. Кудрявцева², Т.В. Миронова², М.В. Тареева²,
С.Ф. Уманская², Н.В. Чернега², М.А. Шевченко²

1- МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, 2-я Бауманская улица, 5, стр. 4

2- Физический институт им.П.Н. Лебедева РАН, Москва, 119991, Ленинский пр., 53, Россия

wumengyuan8899@gmail.com

Внутрирезонаторное возбуждение различных видов вынужденного рассеяния является очень полезным методом для спектроскопических исследований и для многочисленных приложений. Во внутрирезонаторной конфигурации регистрировались и изучались различные виды вынужденного рассеяния [1,2]. Нами было экспериментально исследовано внутрирезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света (ВНКР) [3]. ВНКР возникает в результате взаимодействия лазерного излучения с наноматериалами. Его частотные сдвиги определяются собственными частотами колебаний частиц, лежащими в гига- или терагерцовом диапазоне, и зависят от размера и морфологии частиц.

В настоящей работе мы показали, что с помощью внутрирезонаторного ВНКР можно получить модуляцию добротности лазерного излучения. В качестве образцов использовались водные суспензии монодисперсных наночастиц полистирола размером от 50 нм до 1 мкм и водные суспензии наночастиц алмаза, кварца и золота. Кювета с водной суспензией помещалась внутрь резонатора рубинового лазера между задним зеркалом и активным элементом. Спектры ВНКР регистрировались с помощью интерферометра Фабри-Перо. Временные характеристики излучения регистрировались с помощью скоростного фотодиода, сигнал с которого подавался на осциллограф.

Во внутрирезонаторных спектрах ВНКР в водных суспензиях полистирола были зарегистрированы линии, соответствующие радиальной и квадрупольной сфероидальным модам. Было показано, что зависимость частотного сдвига от обратного диаметра частиц практически линейна и различна для разных мод.

При концентрации наночастиц в суспензии несколько большей, чем необходимая для возбуждения ВНКР, во всех исследованных образцах была получена модуляция добротности.

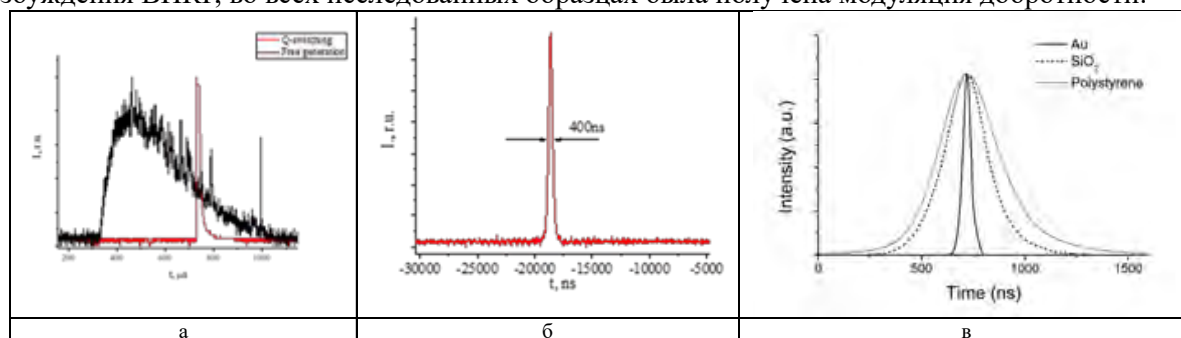


Рис.1. а,б – осциллограммы свободной генерации и импульса излучения с модулированной добротностью в водной суспензии наночастиц полистирола размером 200 нм с концентрацией 10^{11} см⁻³; в – длительность импульса в режиме модулированной добротности для водных суспензий наночастиц золота, диоксида кремния и полистирола, помещенных в резонатор лазера.

На Рисунке 1 представлены осциллограммы импульсов в режиме свободной генерации и в режиме модулированной добротности для водных суспензий полистирола, золота и диоксида кремния.

[1] D. Pohl, A New Laser Q-Switch-Technique Using Stimulated Brillouin Scattering, Phys. Lett. 24A, 239-240, (1967).

[2] А.З. Грасюк, В.В. Рагульский, Ф.С. Файзулов, Формирование мощных наносекундных импульсов с помощью рассеяния Манделштама – Бриллюэна и вынужденного комбинационного рассеяния. Письма в ЖЭТФ, 9, 11-14, (1969).

[3] М.А.Шевченко, В.И.Гребенкин, М.В.Тареева и др., Внутрирезонаторное вынужденное низкочастотное комбинационное рассеяние света, КСФ №12, 51-54, (2018),

Магнитные и немагнитные изомеры H₂O в воде и водных растворах: нелинейно-оптическая спектроскопия и МРТ

С.М. Першин¹, А.Ф. Бункин¹, Н.В. Анисимов², Ю.А. Пирогов²,

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

МГУ, Физический факультет, 119991, Москва, Ленгоры

E-mail: pershin@kapella.gpi.ru

Впервые, насколько нам известно, мы, с помощью спектроскопии четырехволнового смещения, обнаружили вращения мономеров H₂O в воде как в газе без смещения частоты вращательных резонансов орто- (с магнитным моментом) и пара- (не магнит) спиновых изомеров H₂O [1]. На Рис.1 показаны линии орто- и пара-H₂O воды (круги) и водного раствора белка (квадраты) α -химотрипсин (C=10 мг/мл). Отметим отсутствие линии пара-изомеров H₂O в растворе белка 79.8 см⁻¹, которые, по-нашему мнению, были вовлечены в формирование льдоподобных каркасов гидратных оболочек белка. Открытие [1] магнитных орто-изомеров H₂O в объеме воды позволяет нам обосновать взаимодействие воды с постоянным магнитным полем [2] с очень большим временем релаксации (150 минут) при наличии теплового движения (~300 К) после выключения магнитного поля (3-6 Тл). При этом нам удалось измерить [3] орто/пара отношение в воде (о/п=1:1, как при температуре 30 К), которое указывает, что вода является сильно неравновесной (по спиновой температуре) жидкостью, поскольку при комнатной температуре в воздухе равновесное о/п=3:1. Отсюда можно заключить, что в магнитном поле [2] происходит обогащение воды недостающими (1:1) магнитными орто-изомерами, возможно до равновесного 3:1. Затем, за 150 минут. это обогащение утрачивается за счёт столкновительной спин-конверсии, индуцируемой молекулой O₂ растворённого триплетного кислорода как катализатора с «огромным» магнитным моментом двух электронов. Отметим, что нагрев воды до 60 °С увеличивает о/п=2 в два раза, как было нами измерено [3], что указывает на тенденцию повышения о/п отношения до равновесного 3:1 при кипении. Здесь следует упомянуть работу [4], в которой обнаружена осцилляция отношения о/п спиновых изомеров H₂O над поверхностью воды при испарение. Более того, мы измерили обогащение воды орто-изомерами H₂O на 15-17 % при кавитации [5], из раствора белка в которой растёт кристалл лизоцима новой морфологии. Заметим, что в этой воде кристалл почечного камня оксалата кальция растворяется, тогда как в дистиллированной воде – нет.

Вариации магнитного изомера H₂O в воде обеспечивают вариации контраста изображения МРТ органов и, тем самым, допускают прямые измерения о/п отношения. Мы провели МРТ диагностику изображения воды разных источников, а также после кавитационной обработки [5] и получили 12-15 % увеличение протонной плотности только в этой воде [6]. Этот результат коррелирует с таким же о/п отношением, измеренном нами ранее нелинейно-оптическим методом 4-х волнового смещения [5].

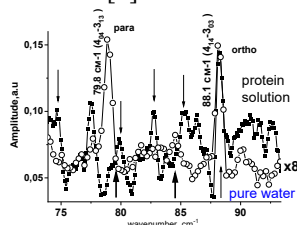


Рис.1. Спектр водного раствора.

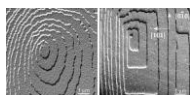


Рис.2. Кристалл лизоцима в Д- и К-воде

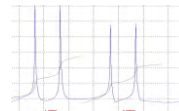


Рис.3. МРТ К-воды (слева)

[1] A.F. Bunkin, S.M.Pershin, and A.A.Nurmatov, Four-Photon Spectroscopy of ortho/para spin-isomer H₂O molecules in sub-millimeter range, *Laser Physics Lett.*, **3**(6), 275-277, (2006)

[2] I. Otsuka and S. Ozeki, Does Magnetic Treatment of Water Change Its Properties?, *Phys. Chemistry B*, **110**, 1509-1512 (2006).

[3] S. M. Pershin, A.F.Bunkin, Observation of temperature evolution of relative concentration ortho/para spin-isomers H₂O by four-photon spectroscopy, *Laser Physics*, **19**(7), 1410-1414 (2009).

[4] D.Morre et al., Equilibrium dynamics of ortho/para hydrogen spin isomers of water, *Inorganic Biochemistry*, **102**(2), 260 (2008)

[5] А.Ф.Бункин, С.М.Першин, Л.Н.Рашкович, «Изменение формы спектра комбинационного рассеяния валентных ОН-колебаний молекул воды в ультразвуковом кавитационном поле» *Опт. и спектр.*, 2004, т.96, №4, 568-571

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

Исследование дисперсной фазы дистиллированной воды с помощью оптической и электронной микроскопии

Т. Яхно, В. Яхно

ФИЦ Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова, 46, г. Нижний Новгород, 603950, РФ;

e-mail: yakhta13@gmail.com

Результаты наших исследований воды и водных растворов под оптическим микроскопом изложены в обзоре [1]. Мы убедились, что вода, в том числе, высокой степени очистки, является микродисперсной системой, в которой дисперсная фаза (ДФ) представлена светлыми сферическими образованиями жидкокристаллической воды размером порядка 10 μm . Внутри каждой сферы содержится темная частица, расположенная точно по центру. ДФ распределена в неструктурированной (при используемом нами увеличении) континуальной воде. При полном испарении небольшого объема дистиллированной воды со стеклянной поверхности при комнатных условиях на подложке остается осадок в виде тяжелой неиспаряющейся гелеобразной воды и кристаллов NaCl [2]. Присутствие крупных кристаллов хлорида натрия в осадках высокоомной дистиллированной воды может говорить о том, что эта соль присутствовала в растворе не в виде ионов, а в виде молекул. Целью данной работы была проверка наших предположений о строении ДФ, возможных механизмах ее формирования и фазовых переходах в процессе испарения свободной воды. По мнению авторов работы [3], рассматривающих процессы самоорганизации в водных растворах с позиций квантовой электродинамики, сольватированные ионы могут организовываться в домены микрометровых размеров. Эти жидкие домены имеют кристаллическую решетчатую структуру, подобную EZ. Так образуются аморфные зародыши [4]. Их поверхностная энергия ниже, чем у кристаллических зародышей вследствие неупорядоченности границ раздела с поверхностью раствора. На втором этапе в середине аморфной фазы происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое. Это может объяснить формирование микрокристалла соли точно по центру сферы.

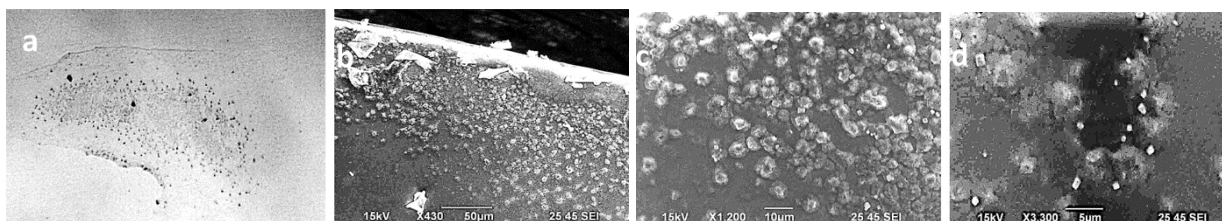


Рис. 1. Микрофото дисперсной фазы дистиллированной воды (ГОСТ 6709-72 (pH 6,6 удельная электропроводность 5 мкСм/см) в световом (а – скопление мелких структур по центру высыхающего фрагмента) и сканирующем электронным микроскопом (b-d) при разном увеличении. На кадрах (c, d) видны кристаллы NaCl субмикронных размеров. Ширина кадра (а) составляет 1 mm. масштаб кадров (b-d) указан на рисунках.

Таким образом, мы считаем, что микрокристалл соли, окруженный толстым слоем жидкокристаллической воды, сохраняется при возгонке и последующей конденсации в процессе дистилляции. Это объясняет факт скрытого присутствия NaCl в дистиллированной воде. Присутствие невысыхающей гелеобразной воды вероятно связано с разрушением жидкокристаллических гидратных оболочек, предполагаемый механизм которого описан нами в работе [5].

- [1] T. Yakhno, V. Yakhno. Water as a Microdispersed System. Water “Activation” Mechanism. Water Phases at Room Conditions. *WATER SPECIAL EDITION: Evidence of Water Structure*, 1-22, 2022. doi:10.14294/WATER.
- [2] Т. Яхно, С. Богданов, А. Санин, В. Яхно. Электронная микроскопия дисперсной фазы дистиллированной воды. *Russian Journal of Biological Physics and Chemistry*, vol. 7, No. 1, pp. 25-30, 2022. DOI: 10.29039/rusjbpс.2022.0478.
- [3] T. Yinnon, C. A. Yinnon. Domains of solvated ions in aqueous solutions, their characteristics and impact on electric conductivity: theory and experimental evidence. *Modern Physics Letters B*, Vol. 26, No. 02, 1150006, 2012. <https://doi.org/10.1142/S0217984911500060>
- [4] Q. Sun, S. Cui and M. Zhang. Homogeneous nucleation mechanism of NaCl in aqueous solutions. *Crystals*, 10, 107, 2020. doi:10.3390/cryst10020107
- [5] T. Yakhno, A. Sanin, V. Yakhno. Microstructure of water sediments on hydrophilic surfaces. *World journal of condensed matter physics*, 2022, preprint: <https://arxiv.org/abs/2205.10542>.

The World Water Lab – Collaborating to advance water science

E.B. van de Kraats¹

1- World Water Community, Marconistraat 16, 3029 AK Rotterdam, The Netherlands

everine@worldwatercommunity.com

Research into water is different from the investigation of other substances because it so aptly reflects some as yet hidden principles and laws of nature. Many of them show to be utterly neglected or even banned from the standpoint of conventional (academic) sciences since they do not conform to their mechanistic and reductionist models. These profound features are investigated by a small group of water scientists and demonstrate the hidden order of nature, its intelligence, and its sensitivity.

In this field collaboration is key, because water crosses all scientific disciplines and one cannot be an expert in all. Sharing expertise and resources would considerably increase the efficiency and quality of the research.

The World Water Lab intends to optimize available global potential, to increase efficient use of funds, expertise and equipment, to fill this gap of human knowledge about water and related natural aspects, and to become stronger together. It is a community of individuals and organizations collaborating to advance the science studying the hidden properties of water [1].

The vision of the World Water Lab is to positively influence the future of water science, to bring forth solutions based on water science for current societal and planetary issues, and to potentially create a scientific revolution across all sciences.

In cooperation, water scientists can turn to a new chapter of water science for the benefit of all of humanity and the planet. In such collaboration, the advance of our understanding, development of novel solutions, and beneficial water usage would take new levels of speed and depth.

The World Water Lab is an initiative of the World Water Community Foundation [2], which is a non-profit organization on a mission to purify, regenerate, and revitalize our vital waters through empowering all of us who are passionate about Water. Knowledge of water provides power to change the world. The World Water Community Foundation facilitates worldwide collaboration, (crowd)funding, marketing, realization, and management of projects, products, services, research, innovation, education, events, and movements across borders, organizations, and disciplines towards healthy and vital Water and all life. Amongst other tools and services, it provides a community platform for us all to connect [3].

In 2021 the seed was planted for the World Water Lab and so far 26 scientists have joined. In this presentation I will share the why, what, and how.

Next to scientists, we also invite anybody who is interested in supporting the advancement of water science to join: be it entrepreneurs, inventors, designers, artists, communicators, administrators, fundraisers, educators, community builders, and more [4].

[1] <https://worldwaterlab.com>

[2] <https://www.worldwatercommunity.org>

[3] <https://www.worldwatercommunity.com>

[4] <https://forms.worldwatercommunity.com/gtiw7>

Аннигиляция атома позитрония в свежеразмороженной талой воде

Л.И. Земская¹, О.В. Илюхина¹, М.В. Карпов¹, С.В. Степанов^{1,2}

1- НИЦ Курчатовский институт, 123182, Москва, пл. Курчатова, д.1

2- НИЯУ МИФИ, 115409, Москва, Каширское шоссе, 31

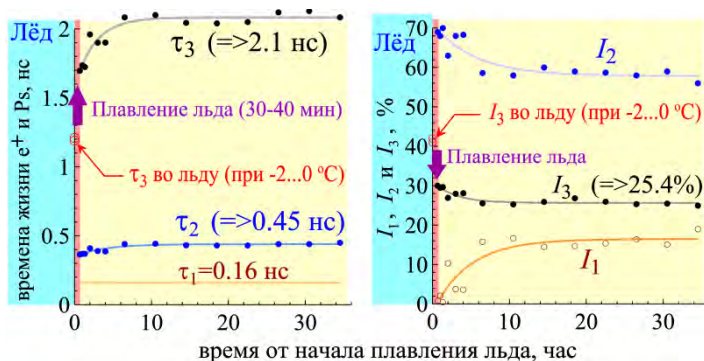
stepanov@itep.ru

Чувствительность аннигиляционных характеристик атома Ps (вероятность его образования и время жизни) к структуре среды, куда могут быть имплантированы быстрые позитроны, побудила нас измерить временные аннигиляционные спектры талой воды в зависимости от времени после ее размораживания и тем самым внести свой вклад в исследование «феномена талой воды» [1]. Для приготовления талой воды мы замораживали бидистиллированную воду (рН = 5.6; 2.5 мкСм/см при 20 °С) в пластиковой бутылке (0.5 л) в морозильном отделении холодильника при -10 °С. Размораживание проводилось посредством погружения бутылки в емкость с водой при температуре 3-4 °С. Через 0.5 часа лёд бутылке прогрелся и начинал таять. Еще через 0.5 часа в бутылке накапливалось 40-50 мл талой воды, которая быстро переливалась в измерительный флакон с плотно завинчивающейся крышкой, в центре которого находился источник e⁺ на основе Ti-44, активностью 7.5 МБк. Источник имел форму шайбы, выполненной из 10 мкм титановой фольги, диаметром 1 мм и толщиной 0.2 мм. Воздушного пространства в измерительном объеме не было (только талая вода). Сам измерительный флакон находился внутри змеевика, через который прокачивался хладагент, поддерживающий температуру талой воды в интервале 1-2 °С.

Измерения проводились на позитронном спектрометре, собранном из блоков наносекундной электроники фирмы ORTEC. Гамма-кванты, испускаемые в моменты рождения и аннигиляции позитронов, регистрировались «быстрыми» ФЭУ со сцинтилляторами из BaF₂. Ширина функции временного разрешения позитронного спектрометра составляла 290 пс, а скорость накопления спектров - около 100 cps. Первые три спектра измерялись в течение каждых 20 мин, затем три спектра - каждый по часу и далее каждый спектр - по 4 часа.

Обработка спектров состояла в их деконволюции на три убывающие во времени экспоненты. Время жизни короткоживущей (парапозитрониевой) компоненты было фиксировано на величине 0.16 нс. Полученные зависимости других компонент спектров (I_2 , τ_2 , I_3 , τ_3) как функции времени, прошедшего после начала таяния льда, показаны на рис. 1. Видно, что на небольших временах параметры долгоживущей (ортопозитрониевой) компоненты отклоняются в сторону параметров, присущих аннигиляции позитронов во льду, а через ~10 ч они выходят на значения, характерные для обычной воды при 2 °С. Данный опыт был проведен нами трижды с использованием разных систем охлаждения, разных измерительных сосудов и несколько разной воды. Результат оказался воспроизводимым. Также были измерены аннигиляционные спектры во льду при ≈0 °С.

В работе обсуждаются возможные интерпретации обнаруженного явления. Наиболее реалистичной нам представляется гипотеза «структурной памяти» у талой воды. Поскольку в нашем случае замораживание происходило при достаточно большом переохлаждении (~10 град), процесс кристаллизации, вероятно, шёл по дендритному механизму (типа образования снежинок). При этом пространство между ветвями дендритов заполнялось разупорядоченными молекулами, которые замораживались последними. При плавлении, видимо, имел место обратный процесс:



вначале плавилась «междендритные» области, что приводило к откалыванию кусочков дендритных скелетов. Так мы приходим к представлению о свежеразмороженной воде как о «бульоне с льдинками», которые «дотаивают» в талой воде в течение нескольких часов (при $T=1-2$ °С). Эта модель позволяет непротиворечиво интерпретировать наши данные, показанные на рисунке.

Исследование кооперативности фотонной эмиссии при спонтанной хемилюминесценции воды и водных растворов

М.Е. Асташев¹, Д.А. Серов¹

1- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр «Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (ИОФ РАН)

astashev@yandex.ru

Ранее были обнаружены колебания с периодами 233 и 1050 с в вызванной лазерным излучением 1264 нм хемилюминесценции воды [1]. Однако вопрос о источнике этих колебаний остался неисследованным. Возможная синхронизация эти колебаний позволила бы ответить на этот вопрос. Интересна возможна синхронная эмиссия фотонов по различным направлениям. Для исследования этих вопросов была построена система регистрации хемилюминесценции с 3мя синхронизованными фотоэлектронными умножителями на базе Arduino Due, Raspberry Pi 4 и ФЭУ Hamamatsu HC135-1. Для анализа синхронизации были применены три метода, основанные на комплексном непрерывном Вейвлет-преобразовании: биспектральный анализ [2], анализ когерентности фаз [3] и разработанный нами метод обнуления фаз.

Биспектральный анализ не обнаружил синхронизации колебательных процессов, однако, это, скорее всего, вызвано тем, что колебательная система образцов с водой является достаточно линейной и крайне стационарной, а именно с такими системами биспектральный анализ работает плохо. Метод обнуления фаз может быть использован для анализа синхронных процессов в многоканальных сигналах межчастотных синхронизаций (но требуют аккуратности). В процессе спонтанной люминесценции воды с периодами 233с и 1050с обнаружить синхронизацию не удалось. Полученный нами коэффициент когерентности, модуля вейвлет-коэффициента на вышеуказанных периодах, равный 0,98 свидетельствует скорее о постоянстве фазы колебаний и устойчивости процесса, а не о синхронизации, хотя и говорить о десинхронизации также нельзя.

[1] A. S. Gudkov, V. Bruskov, M. Astashev, A. Chernikov, L. Yaguzhinsky, and S. Zakharov, Oxygen-Dependent Auto-Oscillations of Water Luminescence Triggered by the 1264 nm Radiation, J. Phys. Chem. B, 115, P. 7693–7698, (2011).

[2] J. Newman, A. Pidde, A. Stefanovska, Defining the wavelet bispectrum, Appl. Com. Harm. Anal., V.51, P. 171-224, (2021).

[3] A. Bandrivskyy, A. Bernjak, P. McClintock & A. Stefanovska, Wavelet Phase Coherence Analysis: Application to Skin Temperature and Blood Flow, Cardiovascular Eng., V.4, P.89–93, (2004).

О широком диапазоне собственных частот определенном в полосе колебаний воды 183 см^{-1} из спектральных параметров комбинационного рассеяния воды и слабых растворов

А.В. Крайский¹, А.А. Крайский²

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

3- Независимый исследователь

kraisklav@lebedev.ru

Проведено исследование свойств спектров КР межмолекулярных колебаний воды для полосы 183 см^{-1} . Ранее показано, что положения частот максимумов полос ν_m и их ширины Γ (спектральные параметры полосы) флуктуируют от спектра к спектру [1 – 4] и при достаточном количестве спектров (51 и больше) точки, представляющие их в координатах квадрат ширины – квадрат частоты (частотные координаты) занимают область, состоящую из двух частей, разделенных наклонной полосой, где точки отсутствуют [4]. Совокупность точек, полученных для той же полосы при записи спектров растворов медицинской перекиси водорода в диапазоне концентраций 3% - 0.33%, группируется вблизи аппроксимирующей их наклонной прямой линии [1, 5]. Это было объяснено на основе представлений о классическом затухающем осцилляторе с собственной частотой (СЧ) ν_0 и затуханием δ , связанным с однородной шириной колебания γ , и показано, что квадраты параметров осциллятора связаны линейной зависимостью $\nu_0^2 = \nu_m^2 + 0.5 \Gamma^2/K^2$, где K – коэффициент неоднородного уширения полосы (отношение Γ к γ) [3]. Каждая совокупность точек может аппроксимироваться общей линейной зависимостью, из которой определяются параметры эффективного осциллятора совокупности. Каждая из двух областей воды разбивается на группы, примыкающие к аппроксимирующим их прямым. В зависимости от числа точек (51 в [4] и 65 в [6]) и от критерия отнесения к группам при привязке точки к одной группе, разбиения могут различаться, поскольку при неоднородном уширении в одной области могут находиться структуры с различными СЧ, положениями максимумов и ширинами, что даст несколько прямых, проходящих через одну спектральную точку. В настоящей работе мы провели поиск всех возможных прямых идущих через совокупность точек в диапазоне наклонов от -0.5 (максимальный по величине) до -0.05 для трех сред: массив из 65 точек для воды, 41 точки для 0.9% раствора хлорида натрия, перекиси водорода [7] – 42 точки для концентраций от 3% до 0.023% и 17 точек для концентраций от 3% до 0.33%. Были получены количество групп и диапазон СЧ для: воды – 45, $207\text{--}169\text{ см}^{-1}$, хлорида натрия – 30, $206\text{--}175\text{ см}^{-1}$, перекиси водорода – 13, $200.6\text{--}170.3\text{ см}^{-1}$. Это следует сопоставить со спектром КР льда [5], где имеется сильная частота с протяженной вершиной от 206 до 210 см^{-1} , и более слабыми 200 и 194 см^{-1} . Это соотносится с концепциями [8, 9]

[1] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолек. колебаний в водном растворе перекиси водорода, Кр. сообщ. по физике ФИАН, №1, с.49-52, (2006).

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

[3] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, т.124, №5, (2018).

[4] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А.Крайский, Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, т.128, №2, с.195-203, (2020).

[5] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник., В сб. «Комбинационное рассеяние - 80 лет исследований: Коллективная монография» (Ред.В.С.Горелик, Москва: Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН) с.339-351 (2008).

[6] А.В.Крайский., Н.Н.Мельник, А.А.Крайский. Распределение спектральных параметров комбинационного рассеяния света межмолекулярных колебаний воды 183 см^{-1} в частотных координатах и затухающие колебания. Сб. тезисов докл. 4-я Всероссийская конф. «Физика водных растворов», с.58, ИОФ РАН им. А.М. Прохорова 20-22 декабря 2021 г., Москва, Россия.

[7] Крайский А.В., Мельник Н.Н., Крайский А.А. Свойства спектральных параметров межмолекулярных колебаний, полученных с помощью комбинационного рассеяния света в слабых водных растворах перекиси водорода и в воде. Опт. и спектроск., т.130, №10, с.1506-1511, (2022).

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

[9] С.М.Першин, В.Н.Леднёв., А.Н.Фёдоров К вопросу о значении ширины полосы пропускания воды ($1.8\text{--}11.2\text{ эВ}$) и о водородных связях. Кр. Сообщ. по физике ФИАН. т.45. №2, С.3-9, (2018).

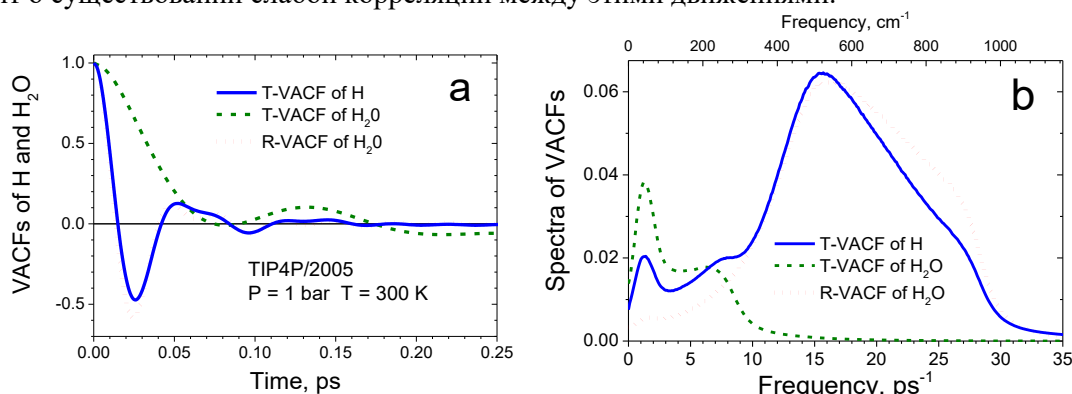
Автокорреляционные функции поступательной и вращательной скоростей молекул воды и их спектры

В.П. Волошин

*Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
voloshin@kinetics.nsc.ru*

Молекулярно-динамическое моделирование предоставляет полную структурную информацию о модельной системе – координаты и скорости каждого её атома. Благодаря этому появляется возможность прямого расчёта автокорреляционных функций скоростей атомов и молекул и спектров их колебаний [1]. Данная функция описывает корреляцию скоростей частиц в начальный и текущий моменты времени. Она позволяет оценить характерные времена корреляции движения, выявить тонкие особенности структуры и динамики моделируемой жидкости. На Рисунке (а) показаны нормированные автокорреляционные функции поступательных скоростей центров масс молекул воды (T-VACF of H₂O), их водородов (T-VACF of H), а также вращательных скоростей этих молекул (R-VACF of H₂O). Из рисунка видно, что период основных вращательных колебаний молекул воды существенно меньше, чем поступательных. Водороды участвуют в обоих движениях – они перемещаются вместе с центром молекулы и одновременно вращаются вокруг него. Однако автокорреляционная функция их движения почти в точности повторяет функцию вращательного движения, тогда как вклад поступательного движения почти не заметен.

Более ясно компоненты движения с разными частотами проявляются на спектрах автокорреляционных функций, полученных с помощью косинус-преобразования Фурье этих функций. Результаты преобразования показаны на Рисунке (б). Для удобства сравнения интеграл спектра поступательного движения молекул воды нормирован на 0.2, а интегралы других спектров на 1. Согласно рисунку, спектр поступательного движения молекул имеет два максимума при малых частотах, спектр вращательного движения только один широкий вплоть до больших частот, а спектр движения водородов объединяет оба эти спектра, отдавая преимущество вращательному. Впрочем, следы максимумов поступательного спектра молекулы присутствуют и на вращательном, что говорит о существовании слабой корреляции между этими движениями.



Для интерпретации максимумов спектра поступательного движения молекул воды мы разделили скорость каждой молекулы на индивидуальную скорость относительно её ближайшего окружения и средние скорости молекул её окружений разного масштаба. Спектры автокорреляторов этих компонент скорости показали, что индивидуальные колебания молекул формируют более высокочастотный максимум поступательного спектра, тогда как низкочастотный максимум складывается из более медленных коллективных колебаний их окружений. Было также показано, что левый, низкочастотный склон максимума вращательного спектра формируется молекулами с о слабыми водородными связями или с малым их количеством, тогда как правый склон соответствует молекулам с большим числом сильных связей, среди которых много донорных.

[1] Волошин В.П., Наберухин Ю.И., Автокорреляционные функции поступательной и вращательной скорости воды Ж. Физ. Химии, т.96 №7, стр. 979–982 (2022).

Действие низкочастотных колебаний как метод исследования реакций в растворах

Г.Н. Фадеев¹, Н.А. Богатов¹, В.С. Болдырев¹, С.А. Фадеева²

1- Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва

2- Московская государственная академия физической культуры, Малаховка

gerfad@mail.ru

Экспериментальные данные, полученные в области звукохимии и сонохимических реакций, позволяют утверждать, что эти явления имеют важную для понимания процесса физико-химическую составляющую. Теории, объясняющей с единой позиции разнообразие сонохимических процессов, происходящих в микрогетерофазных или гомогенных химических и биохимических системах в поле акустических воздействий, на сегодняшний день не существует. Исследования, результаты которых приведены в работе, опираются на электрокинетическую теорию кавитации профессора М.А. Маргулиса и представлений о гидрофильной и гидрофобной гидратации ионов в водных растворах, развитых в трудах О.Я. Самойлова и его школы.

Систематические комплексные изучения химических реакций в поле акустических низкочастотных колебаний позволили выяснить существенные особенности переноса акустической энергии и специфичность её воздействия на механизмы химических реакций. Поступающая извне энергия низкочастотных колебаний меняет состояние растворителя и находящихся в нем молекул и ионов. Проводимые исследования позволяют определить параметры сонохимических процессов, которые с трудом поддаются измерениям методами обычной кинетики.

Обнаружен экстремальный характер зависимости происходящих сонохимических превращений от частоты и интенсивности акустического воздействия. Найдены оптимальные частоты для сонохимических окислительно-восстановительных гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных процессов в водных растворах. Механизм акусто-химических взаимодействий на сегодняшний день до конца не ясен, однако, можно с большой уверенностью сказать, что *значительное поглощение акустической энергии наблюдается в отдельных конкретных химических реакциях*, протекающих в системах.

Сравнивая течение химических реакций в поле акустических колебаний и вне его, можно выяснить особенности и причины изменения поведения таких систем. Механизм сонохимических процессов включает несколько первичных и вторичных элементарных процессов. Наиболее важными из них могут быть следующие.

- Разрыв слабых водородных и других межмолекулярных связей и, как следствие, изменение структуры компонентов, составляющих систему. Например, четвертичную, третичную и иного порядка структуру биохимических полимеров.
- Сольватация и десольватация, в результате которых меняется подвижность ионов и молекул, а в итоге нарушается согласованность скоростей химических реакций.
- Увеличение скорости одной из реакций, наиболее чувствительной к внешнему воздействию, и, как следствие, сдвиг равновесия. Например, изменение кислотности среды или усиление гидролиза ведут к нарушению стационарного равновесия в системе.
- Появление необычных для данной системы соединений (например, радикалов), меняющих своим поведением протекание реакций.

Проведено исследование изменений скорости сонохимических окислительно-восстановительных процессов с участием веществ неорганической и органической природы в поле действия низкочастотных гармонических колебаний до 100 Гц. Экспериментально установлено, что для каждой изученной системы имеется индивидуальный спектр зависимости изменения скорости сонохимического процесса от частоты. Разработана методика использования низкочастотных гармонических колебаний для увеличения скорости гомогенных и гетерогенных процессов. Установлена возможность обработки поверхности конструкционных материалов в условиях акустической пульсации, возникающей в поле низкочастотных гармонических воздействий.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ в рамках проекта № 20-33-90152

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90152

Критерии фазовых переходов в ассоциатах молекул воды

Е. Белега

*МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3*

EDBelega@gmail.com

Описание термодинамических свойств конечномерных систем, таких как атомные и молекулярные кластеры, является фундаментальной проблемой. Применение подхода классической термодинамики к конечномерным системам выявило особенности их термодинамических свойств. В теории кластеров температуру (параметр, используемый при описании фазовых переходов в конечномерных системах) принято определять как долю средней по траектории кинетической энергии, приходящуюся на одну колебательную степень свободы. Однако слабосвязанные молекулярные кластеры, такие как кластеры молекул воды, описываются моделью с неквадратичным потенциалом взаимодействия, что приводит к нелинейным уравнениям движения, и число колебательных степеней свободы в таких системах зависит от энергии возбуждения. В результате применение метода нормальных мод будет ограничено областью низких энергий системы. Поэтому для анализа динамики слабосвязанных атомных и молекулярных кластеров предложен подход, основанный на методе эффективных мод [1], который представляет собой модификацию метода главных компонент. В докладе будут представлены результаты оценки термодинамических характеристик кластеров молекул воды, полученные методом эффективных мод.

Также остается открытым вопрос о критериях фазовых переходов в слабосвязанных кластерах на молекулярном уровне. В докладе будут рассмотрены динамические характеристики молекул, образующих водородные связи в кластерах, позволяющие идентифицировать фазу кластера [2]. На примерах разных ассоциатов молекул воды будет показана роль типа водородной связи, а именно, ДДА-ДАА (где Д – донорная, А – акцепторная), в твердой и жидкой фазах.

[1] Е. Д. Белега, Д. Н. Трубников, А. И. Чуличков, “Метод эффективных мод для оценки температуры слабосвязанных молекулярных систем”, Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки, Т. 494, № 1, стр. 5-9, (2020).

[2] E. D. Belega, P. V. Elyutin, D. N. Trubnikov, “Phases in water octamer: molecular point of view”, Матем. биология и биоинформ., т. 12, № 2, стр. 487–495, (2017).

Исследование водных растворов унитиола с использованием масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией

Д.О. Кулешов¹, Н.В. Ульяновский², Л.Н. Галль³

1 - ИАП РАН, Санкт-Петербург, 198095, Ивана Черных, 31-33, лит. А
2 - ЦКП НО "Арктика" САФУ, Архангельск, 163002, Северодвинская, 14

hellchemist@yandex.ru

Реакция окисления унитиола (2,3-димеркаптопропансульфоната-1 натрия) нитрит-ионом является основой "унитиолового теста", предложенного В.В. Соколовским в качестве модели тиол-дисульфидной системы (ТДС) живых организмов и применяющегося в исследованиях, посвященных изучению влияния внешних химических, физических и биологических факторов на ТДС [1]. Актуальной задачей является детальное исследование процесса окисления унитиола с целью определения "мишеней" действия указанных выше факторов. Одним из наиболее информативных методов, которые могут быть использованы для решения данной задачи, является масс-спектрометрия высокого разрешения в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией.

Ранее было показано, что в масс-спектрах водных и водно-ацетонитрильных растворов унитиола присутствуют основные ионы общей формулы $(C_3H_7O_3S_3Na)_nNa^+$, где значение n достигало 8, которые соответствуют катионированным натрием ассоциатам, образующихся в водных растворах унитиола [2]. Также было установлено, что унитиол является поверхностно-активным веществом с критической концентрацией мицеллообразования 0,3 М. Методом динамического светорассеяния показано, что в диапазоне концентраций 0,1 М–1 М в водных растворах унитиола присутствуют частицы размером 0,5–2 нм (мицеллы). В диапазоне 10^{-6} - 10^{-2} М водные растворы унитиола характеризуются бимодальным распределением рассеивающих частиц по интенсивности и по объему с преобладанием частиц размером 50-500 нм [3], однако строение и состав этих частиц на сегодняшний день неизвестны.

В настоящей работе исследовались свежеприготовленные и выдержанные растворы унитиола с использованием как масс-спектрометрии в сочетании с высокоэффективной жидкостной хроматографией, так и масс-спектрометрии с прямым вводом (масс-спектрометр TripleTOF 5600+ (AB Sciex, Канада), ВЭЖХ-система LC-30 (Shimadzu, Япония)). Исследования выдержанных водных растворов унитиола с использованием прямого ввода в масс-спектрометр проводились как в режиме регистрации положительно заряженных ионов, так и в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов. В обоих случаях были обнаружены продукты автоокисления унитиола, которые удалось разделить хроматографически. Исследования свежеприготовленных водных растворов унитиола с использованием прямого ввода в масс-спектрометр проводились как в режиме регистрации положительно заряженных ионов, так и в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов. В обоих случаях были обнаружены ионы ассоциатов унитиола, однако в режиме регистрации отрицательно заряженных ионов относительное содержание ионов ассоциатов (относительно иона мономера) значительно меньше, чем в режиме регистрации положительно заряженных ионов.

[1] В.В. Соколовский, Тиолдисульфидная система в реакции организма на факторы окружающей среды (Наука), глава 3, (2008).

[2] Д.О. Кулешов, Т.Э. Кулешова, Д.Е. Бобков, А.А. Дьяченко, Н.Р. Галль, Л.Н. Галль, Масс-спектрометрическое изучение водно-ацетонитрильных растворов унитиола, Научное приборостроение, Т. 28, стр. 72-83, (2018).

[3] Д.О. Кулешов, Л.И. Муртазина, Л.Р. Ахметзянова, И.С. Рыжкина, Л.Н. Галль Исследование водных растворов унитиола методами масс-спектрометрии и динамического светорассеяния, Сборник трудов конференции «Физика водных растворов, №2, стр. 40-41, (2019)

• Постеры

Нелокально-электростатические расчеты катионной селективности в водной полости K^+ канала в биомембране

А.А. Рубашкин¹, П. Исерович²

1- Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург

2- Государственный университет Центра медицины, Нью-Йорк, 11203, США

andrey.rubashkin@gmail.com

В [1] мы применяли методы нелокально-электростатической теории Догондзе-Корнышева (DK) [2] для анализа катионной селективности, обусловленной селективным фильтром K^+ канала. В настоящем сообщении идеи этой работы используются для расчета K^+/Na^+ селективности водной полости, находящейся в центре K^+ канала, существование которой было доказано в [3]. Изменение стандартного химического потенциала $\Delta\mu_i$ иона типа i при его переходе из раствора в полость рассчитывается по формулам (1)-(2), в которой W_o и W_{Cav} - энергии сольватации иона в свободном растворе и полости канала (Cav) соответственно, r_i - радиус иона, e - заряд электрона:

$$\Delta\mu_i = W_o(r_i) - W_{Cav}(r_i, \epsilon_{Cav}), \quad W_o(r_i) = W_{DK}(r_i, 80), \quad W_{Cav}(r_i, \epsilon_{Cav}) = W_{DK}(r_i, \epsilon_{Cav}), \quad (1)$$

$$W_{DK}(r_i, \epsilon_3) = (e^2/2r_i) \{ [1 - 1/\epsilon_1] f(2r_i/\lambda_1) + [1/\epsilon_1 - 1/\epsilon_2] f(2r_i/\lambda_2) + [1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_3] f(2r_i/\lambda_3) \}, \quad (2)$$

где f - вспомогательная функция: $f(y) = 1 - [1 - \exp(-y)]/y$. Для трехполосной модели воды [2] энергия сольватации W_{DK} имеет вид (2), в которой параметры принимают значения: диэлектрические константы: $\epsilon_1 = 1.8$, $\epsilon_2 = 4.9$, $\epsilon_3 = 78.5$ (статическая диэлектрическая постоянная в свободном растворе); корреляционные длины воды: $\lambda_1 = 0.5 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1 \text{ \AA}$, $3 < \lambda_3 < 5 \text{ \AA}$. Нижние индексы у параметров: 1 для электронной моды, 2 для инфрокрасной моды, 3 для дебаевской или ориентационной моды. В водной полости $\epsilon_3 = \epsilon_{cav}$, которое для воды в полостях диаметра порядка нанометра меньше 5, как было показано в [4-5]. В расчетах $S_{K/Na}$ по формуле $S_{K/Na} = \exp[-(\Delta\mu_K)/kT] / \exp[-(\Delta\mu_{Na})/kT]$, (3)

которые представлены на рисунке, этот параметр варьируется от значения диэлектрической постоянной для электронной моды (примерно 2) до 10. Из рисунка следует, что расчеты, основанные на нелокально электростатической теории Догондзе-Корнышева [2], предсказывают существование K^+/Na^+ селективности в водной полости нанометровых размеров в пределах $1.4 < S_{K/Na} < 8$.

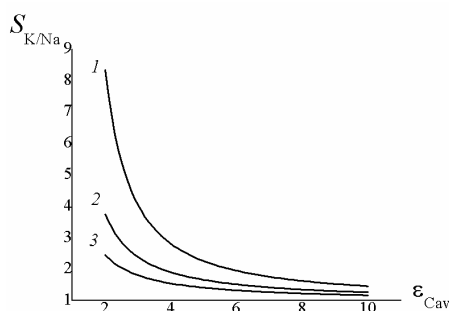


Рис. Зависимость K^+/Na^+ селективности $S_{K/Na}$ в водной полости от статической диэлектрической проницаемости ϵ_{Cav} в полости. Приведены кривые для значения параметра λ_3 равного 3 (кривая 1), 4 (кривая 2), 5 (кривая 3).

[1] A.A. Rubashkin, P. Iserovich, A new approach to the selectivity of ion channels: Nonlocal electrostatic consideration, Dokl. Biochem. Biophys., 417, 302-305, (2007).

[2] R.R. Dogonadze, A.A. Kornyshev, Polar solvent structure in the theory of ionic solvation, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 1121-1132, (1974).

[3] D.A. Doyle, J.C. Morais, R.A. Pfuetzner, A. Kuo, J.M. Gulbis J. M., S.L. Cohen, B.T. Chait, R. MacKinnon, The structure of the potassium channel: molecular basis of K^+ conduction and selectivity, Science, 280, 69-70, (1998).

[4] L. Zhang, H.T. Davis and D.M. Kroll, Molecular dynamics simulations of water in a spherical cavity, J. Phys. Chem., 99, 2878-2884, (1995).

[5] M.S.P. Sansom, G.R. Smith, C. Adcock, P.C. Biggin, The Dielectric properties of water within model transbilayer pores, Biophys. J., 73, 2404-2415, (1997).

Комплексы включения β -циклодекстрин – финголимод в водном растворе. Численное моделирование

М.Л. Антипова¹, Е.Г. Одинцова¹, Д.А. Болвинова², В.Е. Петренко¹, И.В. Терехова¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 153045, Иваново, ул. Академическая, д. 1

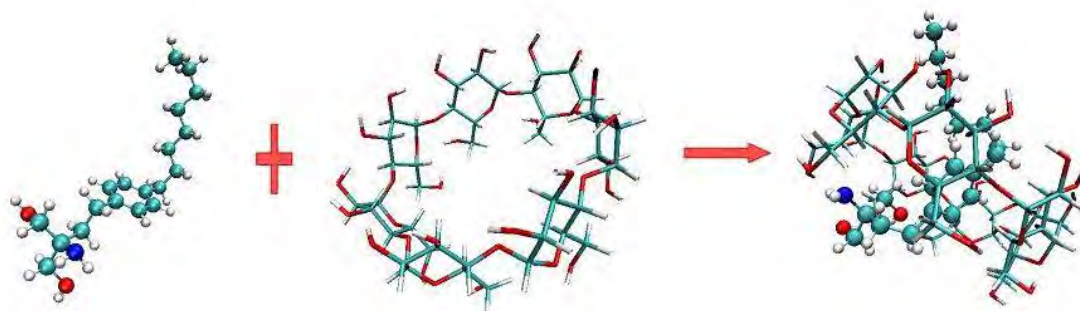
²Ивановский государственный университет, 153025, Иваново, ул. Мальцева, д. 52

mла@isc-ras.ru

Финголимод (2-амино-2-[2-(4-октилфенил)этил]пропан-1,3-диол) впервые был синтезирован в 1992 г., а с 2010 г. используется в качестве иммуномодулирующего препарата, уменьшающего рецидивы и замедляющего прогрессирование рассеянного склероза [1, 2]. В настоящее время ведётся поиск и создание новых лекарственных форм финголимода, обеспечивающих его максимальную биодоступность и транспорт в ткани организма [1].

Финголимод, использующийся в медицинской практике преимущественно перорально, плохо растворим в водных средах. Ввиду низкой растворимости системное применение финголимода ограничено из-за частых достаточно серьезных побочных эффектов [3].

Для повышения терапевтической активности и уменьшения токсичности финголимода может быть предложено использование систем доставки лекарств. В данной работе в качестве солюбилизатора и молекулярного контейнера предлагается β -циклодекстрин (β -CD) – циклический природный олигосахарид, содержащий 7 субъединиц глюкозы в макроцикле и имеющий диаметр внутренней полости ≈ 6.6 Å, который подходит для образования комплексов включения с большим количеством органических соединений [4].



С использованием квантовохимического моделирования и метода молекулярной динамики исследованы способы образования комплексов включения β -CD–финголимод, поведение комплексов в водной среде, вододоступность отдельных фрагментов молекулы финголимода, инкапсулированной в полость β -CD, а также влияние гидратной оболочки на образование водородных связей гость – хозяин.

Показано, что в течение всего времени наблюдения (150 нс после выхода на равновесие) комплекс включения оставался стабильным в водном растворе, финголимод не покидает полости β -CD. При этом OH-группы финголимода находились за пределами полости. Водородные связи OH- и NH₂-групп финголимода с OH-группами обода β -CD, характерные для комплекса включения в вакууме, были разрушены, а финголимод и β -CD образовывали водородные связи с водой. Гидрофобные фрагменты молекулы финголимода находились внутри макроциклической полости, причём наименее вододоступными были атомы бензольного кольца, т. е. молекулы воды в глубину полости β -CD не проникали.

[1] F. Shojaie; M. Dehghan, Theoretical study of functionalized single-walled carbon nanotube (5, 5) with Mitoxantrone drug, *Nanomed. J.*, 3, 115–126 (2016).

[2] G.C. Turgut, D. Doyduk, Y. Yildirim, et al., Computer design, synthesis, and bioactivity analyses of drugs like fingolimod used in the treatment of multiple sclerosis, *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 25, 483–495 (2017).

[3] M.D. Ward, D.E. Jones, M.D. Goldman, Overview and safety of fingolimod hydrochloride use in patients with multiple sclerosis, *Expert Opin. Drug Saf.*, 13, 989–998 (2014).

[4] S. Jacob, A.B. Nair, Cyclodextrin complexes: Perspective from drug delivery and formulation, *Drug Dev. Res.*, 79, 201–217 (2018).

Нелинейное взаимодействие низкоинтенсивного лазерного излучения с биологической водной дисперсной средой

В. Савранский¹, О. Дегтярева², Е. Терпугов²

1- ФИЦ Институт общей физики им. Прохорова РАН, 119991 ГСП-1, г. Москва, ул. Вавилова, 38
2- ИБК РАН-обособленное подразделение ФГБУН Федеральный исследовательский центр «Пушчинский научный центр биологических исследований Российской академии наук», 142290, Пушкино, ул. Институтская, 3

E-mail: savr@nsc.gpi.ru

В настоящее время существует большой научный интерес к фоточувствительным биологическим молекулам и системам для исследования оптической нелинейности и приложений в фотонике как альтернатива обычным фоторефрактивным материалам. Бактериородопсин (БР) - природный мембранный белок широко известен, как простейшая запускаемая светом протонная помпа [1-2]. БР обладает уникальными свойствами, которые позволяют его рассматривать в качестве наиболее подходящего материала для маломощной нелинейной оптики, что было продемонстрировано преимущественно в пленках и реже в растворе [3-4]. Например, БР был успешно принят в качестве платформы для универсальных приложений, таких как солнечные элементы, биосенсоры, искусственная сетчатка, оптические устройства, наносенсоры, голографическая память [5-6]. Перспективы применения этого белка также связаны энергетикой, зондированием и шифрованием информации.

В данной работе мы сообщаем о сильном нелинейном поведении БР в форме водной суспензии неориентированных пурпурных мембран при малых мощностях излучения непрерывного лазера от единицы до десятка милливатт в видимом диапазоне, где поглощение образца мало, как и малы нерезонансные эффекты. В представленной работе показано, что биологическая водно-дисперсная среда обладает уникальной чувствительностью к воздействию низкоэнергетического лазерного излучения на длинах волн $\lambda=632,8$ нм (He-Ne лазер, 1,4 мВ) и $\lambda = 532$ нм (Nd:YAG лазер, 18 мВт), которое индуцирует в этой системе нелинейные оптические эффекты по своей природе близкие к тем, что наблюдаются в жидких кристаллах. В частности, в прозрачных водных растворах БР (OD=0,15) мы наблюдали двулучепреломление, гигантское Рэлееское рассеяние, стимулированное комбинационное рассеяние и самофокусировку. Подобные эффекты при малых мощностях света ранее наблюдались только в жидких кристаллах [7].

- [1] D. Oesterhelt and W. Stoeckebius, Functions of a new photoreceptor membrane, Proc. Natl.Acad.Sci. U.S.A. 70, 2853-2857, (1973).
- [2] J. Lanyi Proton translocation mechanism and energetics in the light-driven pump bacteriorhodopsin, Biochim. Et.Biophys. Acta BBA Bioenerg., 1183, 241-261,(1993)
- [3] R. Birge photophysics and molecular electronic applications of the rhodopsins, Annu. Rev. Phys.Chem., 41, 683-733, (1990).
- [4] P. Schmidt, and G.Rayfield, Hyper-Rayleigh light scattering from an aqueous suspension of purple membrane, Appl. Opt. 33, 4286-4292, (1994).
- [5] S. Krekis, T.Zakar, Z Gambes, S Valkai, M.Mero, L.Zinanyi, Z Heines, A.Der, Nonlinear optical investigation of microbial chromoproteins, Front. Plant. Sci., 547818-547832, (2020).
- [6] P. Singh, S. Singh, N. Jagg, Ki-Hyun Kim, and P. Devi, Recent advances in bacteriorhodopsin-based energy harvesters and sensing devices, Nano Energy, 70, 105482-94 (2021)
- [7] E. Broaun, L. Faucheux, and L. Libchaber Strong Self-focusing in nematic liquid crystals, Phys. Rev.A, 48, 611-615, (1993).

Методы статистического анализа данных, полученных при измерении электропроводности воды

В.Т. Куанышев¹, Н.М. Барбин¹, А.И. Бурумбаев¹

*1- Уральский технический институт связи и информатики (филиал) СибГУТИ, г. Екатеринбург,
620109, ул. Репина, 15*

kuan06@mail.ru

Известны работы, в которых исследуются свойства воды и водных растворов, изменяющихся в результате внешних воздействия различной физической природы, в том числе электромагнитного излучения сверхвысокой частоты [1,2,3]. При этом исследовались отдельные параметры растворов.

В настоящей работе представлены методы обработки результатов комплексных измерений свойств воды с помощью профессионального измерителя качества воды WMM-97. Измерялась электропроводность дистиллированной воды (показатель кислотности рН = 6,8-7,4) и бутилированной питьевой воды (рН=8,2-13,2) в течение недели. Полученные данные обрабатывались методами дисперсионного и корреляционного анализов с использованием стандартных параметрических и непараметрических критериев, а также пакета компьютерных программ Statistica. Оценка выборок данных измерений на соответствие закону нормального распределения проводилась с помощью критерия Шапиро — Уилка [1]. Массив данных был сгруппирован отдельно по температурному фактору – до пяти уровней. Для каждого уровня фактора проводился однофакторный дисперсионный анализ с применением метода Краскела — Уоллиса. Гипотеза H_0 для критерия — среднее значения рассматриваемого показателя в выборках достоверно не отличаются (рассматриваемый фактор не влияет на средние показатели выборок, проверялось соотношение $P_{расч} < 0,05$). Визуализация результата производилась с помощью гистограмм. Анализ выборок исследуемого данных параметра, усредненных по фактору принадлежности к определенному уровню температурного фактора с помощью критерия Шапиро — Уилка показал, что исследуемые выборки на разных уровнях не распределены по нормальному закону. В связи с этим для дисперсионного анализа необходимо использовать непараметрический критерий Краскела—Уоллиса, а для корреляционного анализа коэффициент корреляции Спирмена. Предложенный подход с использованием методов анализа больших данных показал хорошую вариабельность при обработке результатов, которые могут не определяться статистическими параметрами, что важно при исследовании свойств воды и водных растворов при внешних воздействиях.

[1] Бессонова А.П., Стась И.Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и её спектральные характеристики. Ползуновский вестник. 2008. №3. С.305-309.

[2] Герд А.П., Стась И.Е., Аксенова Н.В. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на свойства растворов хлоридов щелочных металлов. Изв. Алтайского гос. ун-та. 2010. Т.67. №3-2. С.141-145.

[3] Гуляев Ю.В., Мещанов В.П., Елкин В.А., Кац Б.М., Комаров В.В., Коплевацкий Н.А., Лопатин А.А., Рытик А.П., Саяпин К.А., Байбурин В.Б., Чернышев С.Л. Разработка комплекса низкоинтенсивного микроволнового облучения водосодержащих биологических материалов и его применение // Успехи современной радиоэлектроники. 2022. Т. 76. № 6. С. 5–12. DOI: <https://doi.org/10.18127/j20700784-202206-01>.

Молекулярно-динамическое исследование поведения гидратированного NO_2^- на поверхности портландита

Е. Тарарушкин¹, В. Писарев^{1,2}, А. Калинин³

1- Международная лаборатория суперкомпьютерного атомистического моделирования и многомасштабного анализа НИУ ВШЭ, Россия, г. Москва, ул. Таллинская, д. 34

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

3- Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - IMT-Atlantique, Université de Nantes, CNRS), France, Nantes, 4 Rue Alfred Kastler

evgeny.tararushkin@yandex.ru

При производстве цементных бетонов добавки NaNO_2 и $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ применяются в качестве ингибитора коррозии стальных элементов в железобетонных конструкциях, а также в качестве противоморозной добавки. Адсорбция гидратированного иона NO_2^- на поверхностях цементных минералов и возможное последующее связывание может негативно сказаться на защитных свойствах стальных элементов [1]. Портландит, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, является одной из наиболее важных кристаллических фаз гидратированного портландцемента, которая обеспечивает высокощелочную среду в бетоне ($\text{pH}=12.5-13$). Адсорбция гидратированных ионов NO_2^- поверхностью портландита приводит к снижению концентрации свободных ионов в поровом пространстве бетона и, как следствие, к снижению защитных функций. Поэтому возникает необходимость понимания поведения гидратированных ионов NO_2^- в межслоевом пространстве портландита на фундаментальном атомистическом уровне.

В данной работе представлены результаты молекулярно-динамического моделирования системы портландит – водный раствор NaNO_2 . Моделирование выполнялось с помощью силового поля ClayFF [2], позволяющего адекватно учесть значительный вклад структурного и композиционного беспорядка при взаимодействии различных молекул и ионов с гидратированными поверхностями слоистых минералов, таких как глинистые и цементные, и моделировать различные свойства таких систем в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными. Недавняя модификация модели ClayFF вводит выражение для энергии в явном виде колебания углов между связями атом металла-кислород гидроксильной группы и кислород-водород ($\text{M}-\text{O}-\text{H}$) в структуре и на поверхности минералов [2]. Такая модификация позволяет точнее моделировать свойства поверхностей и краев частиц. В кристаллической структуре портландита присутствует угловая связь типа $\text{M}-\text{O}-\text{H}$, а именно, $\text{Ca}-\text{O}-\text{H}$, что оправдывает моделирование с этой модификацией силового поля.

В результате моделирования были изучены структурные и динамические свойства водного раствора NaNO_2 межслоевом пространстве портландита, а также колебательные спектры как портландита, так и в отдельности молекул воды и гидратированных ионов. Положение основных пиков колебательных спектров портландита и иона NO_2^- показали хорошее соглашение с результатами ИК- и Рамановской спектроскопий. Кроме того, исследовалась структура и динамика водородных связей, как в приповерхностной зоне межслоевого пространства, так и в его объеме. В результате моделирование показано, что, несмотря на формирование устойчивой сетки водородных связей молекулами воды на поверхности (001) портландита, на ней возможна адсорбция ионов NO_2^- , при этом особая координация адсорбированных ионов NO_2^- отсутствует.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019-2022 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [3].

[1] J. Tritthart and P. Banfill, Nitrite binding in cement, *Cement and Concrete Research*, 31, p. 1093-1100, (2001).

[2] R. Cygan, J. Greathouse and A. Kalinichev, Advances in ClayFF molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces, *The Journal of Physical Chemistry C*, 125(32), p. 17573-17589, (2021).

[3] P. Kostenetskiy, R. Chulkevich and V. Kozyrev, HPC Resources of the Higher School of Economics, *Journal of Physics: Conference Series*, 1740, 012050, (2021).

Свойства композитных материалов на основе матриц боросилоксана и поли(лактид-ко-гликолида), функционализированных наночастицами оксидов металлов (цинка, железа, алюминия) в водных растворах

Д. Е. Бурмистров¹, А.В. Симакин¹, И.В. Баймлер¹, О.В. Уваров¹, В.Е. Иванов¹, Д.Н. Чаусов¹, С.В. Гудков¹

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
dmitriiburmistroff@gmail.com

На сегодняшний день рассматривается возможность использования наночастиц (НЧ) металлов и оксидов металлов в качестве антибактериальных агентов, ввиду стремительно развивающейся бактериальной антибиотикорезистентности [1]. Одним из многообещающих подходов является создание композитных материалов, в том числе, на основе полимеров, обеспечивающих возможность использования таких материалов в биомедицинских приложениях, пищевой промышленности, а также в бытовом использовании [2].

В ходе работы методом лазерной абляции были синтезированы наночастицы оксидов металлов (цинка, железа и алюминия). Максимумы распределений ζ -потенциала полученных коллоидных растворов НЧ составляли 20, 20, 50 мВ для НЧ оксида цинка, железа и алюминия, соответственно, что характеризовало коллоидные растворы НЧ как стабильные. Состав наночастиц был установлен при помощи энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX), морфологию оценивали с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы обладали необходимой химической чистотой. Было установлено, что наночастицы оксида цинка имеют стержнеобразную морфологию, а оксидов железа и алюминия сферическую. Средний гидродинамический диаметр НЧ оценивался с помощью динамического светорассеяния (DLS) и составлял около 55, 50 и 45 нм для НЧ оксида цинка, железа и алюминия, соответственно. Полученные НЧ были добавлены в полимеры поли(лактид-ко-гликолида) (ПЛГА) и боросилоксана (БС) с конечными концентрациями НЧ в образцах материалов 0,001, 0,01 и 0,1%. Для дальнейших исследований материалы были сформированы в пленки толщиной 700–900 мкм. Морфологию поверхности материалов оценивалась с помощью атомно-силовой микроскопии. Было установлено, что поверхность образцов композитных материалов была бездефектной. С помощью модуляционно-интерференционной микроскопии было установлено, что наночастицы распределены в объеме полимеров в виде кластеров, размер которых увеличивался с ростом концентрации НЧ. Было показано, что все полученные нанокompозиты проявляли бактериостатические свойства в отношении *E. coli*. Важно отметить, что данный эффект был обнаружен даже при использовании композитов с минимальной концентрацией НЧ оксида цинка и железа в составе (0,001%), однако значимые различия при культивировании в контакте с композитами, содержащими НЧ оксида алюминия, наблюдались при концентрации данных НЧ в полимере 0,01 и 0,1%. Композитные материалы способствовали формированию АФК в водных растворах (перекиси водорода и гидроксильных радикалов). Было также установлено, что полученные материалы способствовали образованию долгоживущих реактивных форм белков и 8-оксогуанина в ДНК. Композитные материалы на основе НЧ оксида алюминия проявляли активность слабее по сравнению с материалами, содержащими наноразмерные оксиды железа и цинка. В свою очередь, проведенные исследования цитотоксичности материалов в отношении клеток линии SH-SY5Y показали, что поверхность пленок композитных материалов как на основе БС, так и ПЛГА, содержащих НЧ, подходила для роста и развития данных клеток. Ввиду низкой цитотоксичности и бактериостатическим свойствам полученные композитные материалы представляют большой интерес в качестве упаковки и создания покрытий для пищевой промышленности, сухого дезинфицирующего средства, а также в качестве компонентов покрытий для биомедицинского применения.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства науки и высшего образования Российской Федерации на крупные научные проекты по приоритетным направлениям научно-технического развития (грант № 075-15-2020-775).

[1] Fatima F., Siddiqui S., Khan W. A. Nanoparticles as novel emerging therapeutic antibacterial agents in the antibiotic resistant era, *Biological Trace Element Research*, 199, pp. 2552-2564, (2021)

[2] Olmos D., González-Benito J. Polymeric materials with antibacterial activity: A Review *Polymers*, 13, pp 613, (2021)

Монокристаллы Nd:MgMoO₄, выращенные из шихты, модифицированной технологически обработанными растворами

К.А.Субботин^{1,2}, Д.А.Лис¹, А.И.Титов^{1,2}, Я.С.Диденко^{2,1}, П.А.Волков³, Е.В.Чернова¹

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

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

*3- ЦКП НИЦ «Курчатовский институт» – ИРЕА
soubbot@lsk.gpi.ru*

Исследовано влияние модификации шихты технологически обработанными (не менее 12 последовательных сотенных разбавлений, сопровождаемых механическим воздействием) растворами компонентов шихты на выращивание монокристаллов Nd:MgMoO₄ из такой шихты и на свойства полученных образцов. В рамках работы из реактивов MgO и MoO₃ с примесной чистотой не хуже 5N была приготовлена базовая смесь с мольным соотношением концентраций компонентов 1:1 (т.е. соответствующая стехиометрии MgMoO₄). После тщательного перемешивания компонентов базовая смесь была разделена на 10 равных частей. К семи из них был добавлен Nd₂O₃ в концентрации 1 вес. %, и все остальные операции (твердофазный синтез и модификация в той или иной последовательности, см. Табл. 1) проводились уже с неодим-содержащей смесью; к остальным трем частям смеси модифицированный Nd₂O₃ был добавлен уже после твердофазного синтеза. Твердофазный синтез заключался в обжиге смеси в течение 5 часов при температуре 700°C. При необходимости применялось также перетирание в ступке.

Таблица 1. Условия получения образцов.

№ обр-на	Твердофазный синтез проведен...	Модифицируемый компонент	Способ модификации
1	без модификации шихты	---	---
2	после модификации шихты	смесь MgO + MoO ₃ + Nd ₂ O ₃	увлажнение спиртом, содержащим технологически обработанный раствор MgO + MoO ₃ + Nd ₂ O ₃
3	после модификации шихты	смесь MgO + MoO ₃ + Nd ₂ O ₃	увлажнение технологически обработанным спиртом
4	после модификации шихты	смесь MgO + MoO ₃ + Nd ₂ O ₃	увлажнение спиртом
5	до модификации шихты	Спеченный Nd:MgMoO ₄	увлажнение спиртом, содержащим технологически обработанный раствор MgO + MoO ₃ + Nd ₂ O ₃
6	до модификации шихты	Спеченный Nd:MgMoO ₄	увлажнение технологически обработанным спиртом
7	до модификации активатора	Nd ₂ O ₃	увлажнение спиртом, содержащим технологически обработанный раствор Nd ₂ O ₃
8	до модификации активатора	Nd ₂ O ₃	увлажнение технологически обработанным спиртом
9	до модификации активатора	Nd ₂ O ₃	увлажнение спиртом
10	без модификации шихты	---	---

Из всех 10 партий шихты методом Чохральского были выращены монокристаллы Nd:MgMoO₄ в следующих условиях: атмосфера роста – воздух, тигель – Pt/Rh, Ø 30 мм, скорость вытягивания 1 мм/ч, скорость остужения после роста – 8°C/ч. Фактические концентрации активатора, а также случайных примесей в образцах измерялись методами искровой масс-спектрометрии и масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой. Методом РФА определены параметры элементарной ячейки кристаллов. Измерены спектры оптического поглощения, люминесценции и кинетики затухания люминесценции неодима в кристаллах. Установлено, что модификации шихты высокоразбавленными растворами компонентов шихты оказывает влияние на рост и физические свойства кристаллов Nd:MgMoO₄ (а именно спектральные свойства и параметры кристаллической решетки).

Биосинтез наночастиц серебра с использованием водных растворов листьев клена и дуба

Хижняк С.Д., Волкова В.М., Гешко В.В., Иванова А.И., Барабанова Е.В., Пахомов П.М.

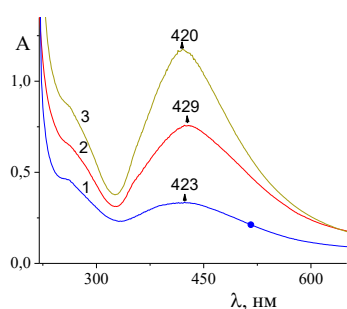
Тверской государственной университет, Садовый пер. 35, Тверь, 170001

Khizhnyak.SD@tversu.ru

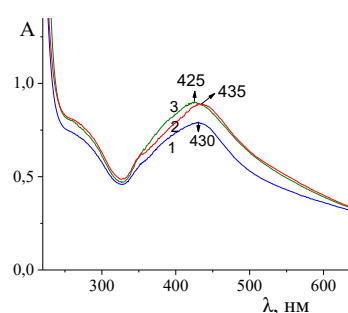
Биосинтез или зеленый синтез наночастиц серебра (НЧА_g) с использованием водных экстрактов различных растений является экологическим, перспективным и экономически выгодным методом. Важно, что наночастицы, синтезированные в экстрактах растений, обладают функционализированной - модифицированной поверхностью, которая может содержать органические лиганды, белки, полисахариды, многоатомные спирты, дубильные вещества. Присутствие этих биологических компонентов способствует повышению стабильности частиц и определяет область их применения в фармакологии, биомедицине и др.

Целью данной работы является изучение биосинтеза наночастиц серебра с использованием водных экстрактов листьев клена и дуба с помощью спектроскопии УФ-видимого диапазона, динамического светорассеяния (ДСР), сканирующей электронной и атомно-силовой микроскопии (СЭМ и АСМ). Образцы листьев деревьев были собраны в г. Твери в июле 2021 г., высушены, измельчены и на их основе получены водные экстракты. НЧА_g синтезировали по зеленой технологии путем восстановления ионов серебра в водных экстрактах листьев при комнатной температуре.

На рисунке представлены электронные спектры НЧА_g на основе экстрактов листьев клена и дуба с различным соотношением объем водного экстракта/объем Ag⁺ через 7 дней после добавления нитрата серебра. Как видно из рисунка, в спектрах образцов наблюдается полоса плазмонного резонанса НЧА_g в диапазоне 420-435 нм, величина поглощения и положение максимума которой для каждого образца зависит от соотношения компонентов. Разницу в электронных спектрах образцов растений можно объяснить различным составом и содержанием в них биоактивных веществ, участвующих в восстановлении ионов серебра и стабилизации поверхности наночастиц. Согласно данным ДСР в экстрактах клена формируются частицы с размером 60-68 нм, дубу соответствуют НЧА_g с размером 107 нм, при этом в обоих образцах частицы монодисперсны.



а



б

Электронные спектры водных растворов НЧА_g на основе экстрактов листьев клена (а) и дуба (б) при соотношениях V_{экстракт} / V_{AgNO₃} равными 1:0.5; 1:1; 1:2 (1, 2, 3, соответственно) через 7 дней после добавления раствора AgNO₃

С помощью СЭМ и АСМ была изучена морфология наночастиц. Установлено, что в образцах с низким содержанием AgNO₃ формируются более крупные агрегаты как результат разного характера нуклеации наночастиц. Применение энергодисперсионного анализа подтвердило участие тиолсодержащих соединений (аминокислоты цистеин, белков и др.) в стабилизации НЧА_g.

Данная работа выполнена на оборудовании лабораторий спектроскопии и электронной микроскопии ЦКП ТвГУ.

Водные композиции на основе доксорубицина и янтарной кислоты низких концентраций: самоорганизация, физико-химические и биологические свойства

И.С. Рыжкина¹, Л.А. Костина¹, С.Ю. Сергеева¹, И.С. Докучаева¹, Л.И. Муртазина¹,
А.М. Петров²

1- Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр
РАН, Россия, 420088, Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.

2- Институт проблем экологии и недропользования АН РТ, Россия, 420087, Казань, ул. Даурская, 28.

E-mail: irina.s.ryzhkina@mail.ru

Цель работы - изучение самоорганизации, физико-химических свойств (удельная электропроводность, рН, поверхностное натяжение), УФ-поглощения и флуоресценции водных растворов цитостатического антибиотика доксорубицина (ДР), а также модельных водных композиций ДР и антиоксиданта янтарной кислоты (ЯК), потенциально способных к изменению токсичности ДР; выявление с помощью экотоксикологических тестов токсичности (биоэффектов) систем ДР и композиций ДР/ЯК различного состава, а также установление взаимосвязи параметров наноассоциатов, физико-химических, спектральных свойств и биоэффектов ДР и композиций ДР/ЯК; поиск физико-химических маркеров биоэффектов систем ДР и композиций ДР/ЯК. Растворы ДР изучены в интервале расчетных концентраций $1 \cdot 10^{-20}$ - $1 \cdot 10^{-4}$ М, композиций ДР/ЯК при постоянных концентрациях ЯК $1 \cdot 10^{-5}$ М (серия 1) и $1 \cdot 10^{-11}$ М (серия 2) в соответствующем интервале концентраций цитостатика аналогично [1-4]. Сравнение немонотонных концентрационных зависимостей размера и ζ -потенциала дисперсной фазы, свойств и биоэффектов систем ДР, 1 и 2 показало, что системы отличаются по способности к самоорганизации и свойствам, что в совокупности может обуславливать их существенные различия в степени вредного влияния на гидробионты. Композиции 1 и 2 оказывают практически аналогичное вредное влияние на растительные организмы (водоросли и корни пшеницы), характеризующееся незначительным усилением воздействия и сменой его знака по сравнению с ДР, а также изменением профиля (стимуляция-ингибирование) ниже и выше $1 \cdot 10^{-8}$ М (с_п). Ярко выраженное специфическое действие композиции 1 и 2 оказывают на многоклеточные животные организмы (рачки). Воздействие композиции 1 в интервале низких концентраций сопровождается значительным уменьшением токсического действия по сравнению с ДР, а воздействие серии 2 вызывает его резкое увеличение, что делает серию 2 токсичной до 10^{-17} М ДР. Установлено, что воздействие на гидробионты серии 2 связано с образованием и перестройкой отрицательно заряженной дисперсной фазы, сопровождающейся, начиная с $1 \cdot 10^{-13}$ М и ниже, более выраженным по сравнению с ДР снижением поверхностного натяжения систем и увеличением интенсивности флуоресценции (λ_{ex} 225 нм, λ_{em} 340 нм). Полученные данные показывают, что когерентное немонотонное изменение физико-химических свойств, интенсивности флуоресценции и биоэффектов связано с перестройкой наноассоциатов по мере разбавления, что может быть положено в основу прогнозирования биоэффектов разбавленных индивидуальных и многокомпонентных систем. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00069).

[1] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, S. Yu. Sergeeva, L. A. Kostina, D. A. Sharapova, M. D. Shevelev and A. I. Kononov, Fluorescence characteristics of aqueous dispersed systems of succinic acid as potential markers of their self-organization and bioeffects in low concentration range, Environmental Technology & Innovation, 101215, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101215>.

[2] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, L. A. Kostina, D. A. Sharapova, M. D. Shevelev, E. R. Zainulgabidinov, A. M. Petrov and A. I. Kononov, Interrelation of physicochemical, spectral, and biological properties of self-organized multi-component aqueous systems based on N-(phosphonomethyl)glycine in the low concentration range, Russ. Chem. Bull. (In. Ed.), 2021, Vol. 70, Is. 1, P. 81-90, (2021). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3060-3>

[3] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, L. A. Kostina, I. S. Dokuchaeva, T. V. Kuznetsova, A. M. Petrov and A. I. Kononov, Physicochemical and biological properties of aqueous herbicide compositions based on N-(phosphonomethyl)glycine and succinic acid in a range of low concentrations // Russ. Chem. Bull. (In. Ed.), Vol. 70, No. 8, P. 1499-1508, (2021). <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3245-9>

[4] I.S. Ryzhkina, S.Yu. Sergeeva, L.I. Murtazina, L.R. Akhmetzyanova, T.V. Kuznetsova, I.V. Knyazev, A.M. Petrov, I.S. Dokuchaeva and A.I. Kononov, Features of self-organization and biological properties of solutions of citric and succinic acids in low concentrations, Russ. Chem. Bull. (In. Ed.), Vol. 68, P.334-340, (2019). <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2389-3>

Эффекты концентрации СВЧ излучения в гетерогенных системах, содержащих воду

И.Н. Сачков¹, В.Т. Куанышев²

*1- Уральский федеральный университет (УрФУ), г. Екатеринбург,
620002, ул. Мира, 19*

*2 - Уральский технический институт связи и информатики (филиал) СибГУТИ, г. Екатеринбург,
620109, ул. Репина, 15*

insatch@el.eu

Известно, что воздействие СВЧ излучения на чистую воду существенно меняет ее физико-химические свойства, (см., в частности, [1]). В настоящей работе обращается внимание, что вода обладает аномально высокой диэлектрической проницаемостью, равной $\epsilon = 80,5$ [2], что на порядок величины превышает ее значения, характерные для иных составляющих биологических тканей. Ранее в ряде работ, [3-4] было показано, что в гетерогенных, двухфазных системах происходит концентрация термодинамических сил, существенно растущая при увеличении контраста значений проводимости компонент среды. В работе [3] было показано, что благодаря эффекту концентрации, капли воды повышают вероятность электрического пробоя увлажненных поверхностей на 2-3 порядка величин.

Обнаружено, что на поверхностях раздела матрицы и включения возникает концентрация как напряженности электрического поля, так и плотности тепловыделения вихревого тока. Обращается внимание исследователей, что эффекты концентрации напряженности электрического поля и плотности тепловыделений в реальных биологических тканях могут в сотни раз превышать значения полей, реализующихся в чистой воде.

В работе авторы ограничились рассмотрением ситуаций, в которых масштаб неоднородностей был значительно меньше длины волны излучения.

В дальнейшем предполагается исследовать возможность синергетического эффекта, проявляющегося при водолазной декомпрессии. Тепловое воздействие СВЧ излучения должно существенно концентрироваться вблизи растущего пузырька азота и инициировать его рост в крови.

[1] Мышкин В.Ф., Власов В.А., Хан В.А. и др. Структура и свойства воды, облученной СВЧ излучением // Научный журнал КубГАУ, №81(07), (2012).

[2] Дейч М.Е., Филиппов Г.А. Газодинамика двухфазных сред 2-е изд. – М.: Энергоиздат, 1981. С. 400

[3] Сачков И.Н., Чистяков М.А., Куанышев В.Т. & Шнайдер А. В., Влияние синергетического механизма поверхностного межкапельного пробоя на риск электротравматизма. Техносферная безопасность. 2019, В: 2 (23), стр. 33-41

[4] Sachkov I.N, Kuanishev, V. T., Sorogin, I. G., & Sorogina, T. I. The concentration parameter thermal microstresses as the thermophysical characteristics of two-phase materials// Journal of Physics: Conference Series, 891(1), [012354]. (2017).

Радиояркости водных растворов электролитов в миллиметровой области спектра

Ефимов А.Ю.¹, Лященко А.К.²

^{1,2}Институт общей и неорганической химии им Н.С Курнакова РАН, Москва

119991, Москва, Ленинский проспект 31,

¹e-mail: aleksey301291@mail.ru, ²e-mail: aklyas@mail.ru

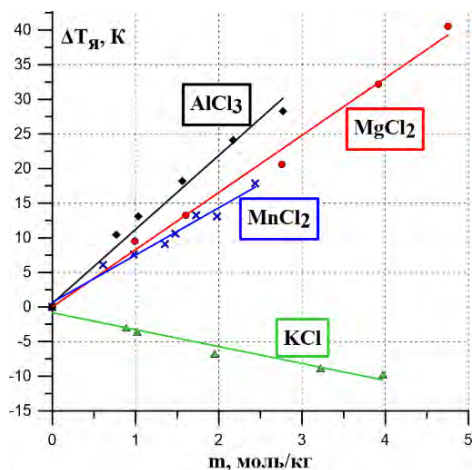


Рис.1 Изменения радиояркости температур $\Delta T_{\text{я}} = T_{\text{я}}(\text{раствора}) - T_{\text{я}}(\text{воды})$, К для хлоридов металлов разной валентности

Изучены радиоярковые характеристики водных растворов 1:1, 2:1 и 3:1 электролитов с использованием высокочувствительного радиометра на частоте 61.2 ГГц в лабораторных условиях. Показаны разнознаковые эффекты радиояркости (разные знаки изменений радиоярковых температур $T_{\text{я}}$) для растворов со слабо гидратирующимися (K^+) и более сильно гидратирующимися (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+}) ионами (см. рис.1). Сравнение растворов щелочей и сильных кислот с данными для других растворов электролитов показывает, что наблюдается падение излучения при переходе от воды к раствору, как и в растворах KCl. В случае растворов солей такое уменьшение связано со слабой гидратацией ионов. Экспериментальные характеристики сопоставлены с расчетными данными из диэлектрических спектров.

Расчетные данные получены с использованием формулы Френеля, которая отражает связь комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^*(\nu)$) (диэлектрические свойства с коэффициентом отражения ($R(\nu)$) (оптические свойства). На примере рассмотренных растворов электролитов показано хорошее согласие экспериментальных и расчетных радиоярковых параметров в начальной области концентраций, где преобладают гидратационные изменения воды в растворах. Были также рассчитаны радиояркости ($T_{\text{я}}$), связанные только с дипольными диэлектрическими потерями, т.е. без учета ионной составляющей потерь. В этом случае не наблюдается соответствия экспериментальных и рассчитанных величин. В мм области необходимо учитывать спектральные вклады как дипольных, так и ионных потерь.

Сигналы радиометра в мм области спектра оказываются информативными для определения изменений гидратации и динамики ионов. Такая информация может быть полезной в технологической практике и для описания биологических объектов, в которых разные эффекты проявляются не в чистой воде, а в водных средах, где радиоярковые контрасты и связанные с ними изменения энергии могут возрастать.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

О возможной причине различия энергий сольватации катионов и анионов с одинаковыми радиусами

А.А. Рубашкин¹, М.А. Воротынцев²

¹- Институт цитологии РАН

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

andrey.rubashkin@gmail.com

В модели Корнышева для расчета энергии сольватации иона W [1] растворитель с нелокально-электростатическими (Н-Э) свойствами занимает все пространство, включая полость внутри иона, что позволяет выразить величину W через распределение заряда иона вдоль его радиуса: $\rho_i(r)$, что дает для борновской модели (заряд по поверхности полости иона) зависимость W от радиуса иона r_i одинаковую для катионов и анионов (показана на рис. штриховой кривой):

$$W_K(r_i) = (e^2/2r_i) \{1 - 1/\epsilon_2 + [1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_3]f(2r_i/\lambda_3)\}, \quad f(x) = 1 - (1 - \exp(-x))/x. \quad (1)$$

В наших работах [2,3] выведены выражения для энергии W с учетом "эффекта полости" (ЭП):

$$W_{VR}(r_i, Q_{ext}) = (1/\pi) \int [1 - 1/\epsilon_{IM}(k)] \{e(z_i - Q_{ext}) \sin kr_i / kr_i + (4\pi/k) \int r \rho_{ext}(r, Q_{ext}) \sin kr dr\}^2 dk, \quad (2)$$

т. е. отсутствия растворителя внутри иона, для произвольного распределения плотности заряда иона $\rho(r)$ (интегрирование в (2) в пределах: $r_i \leq r < \infty$, $0 < k < \infty$). Хотя эта зависимость W_{VR} от $\rho(r)$ имеет одинаковый функциональный вид для катионов и анионов, она дает разные величины энергий сольватации для них из-за различия распределений заряда. В анионах весь избыточный заряд иона (за вычетом заряда ядра) представляет электронный заряд во внешней части иона: $\rho_i(r) = \rho_e(r) < 0$. Напротив, положительный заряд катиона обусловлен избыточным зарядом его ядра z за вычетом распределенного отрицательного электронного заряда. В рамках Н-Э теории при учете ЭП это различие в распределениях зарядов в катионах и анионах приводит к большей величине энергии сольватации для катионов по сравнению с анионами (рис. слева) при одинаковых распределениях электронной плотности на периферии иона $\rho_e(r)$, если она проникает в слой растворителя около полости иона. На рис. справа показаны величины суммарного электронного заряда за пределами полости иона Q_{ext} для набора ионов щелочных металлов и ионов галогенов, при которых предсказанные (2) величины их энергий сольватации W_{VR} согласуются с экспериментальными данными [4] (рис. слева).

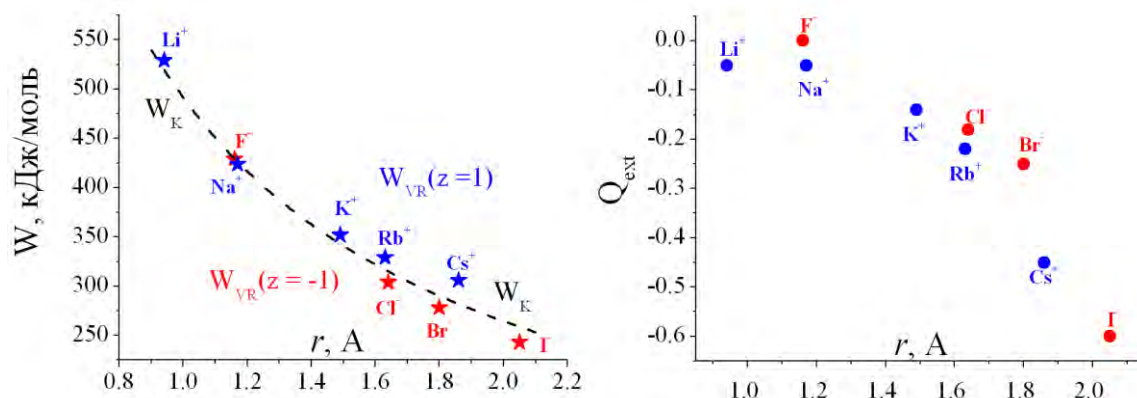


Рис. Расчет зависимости энергии сольватации катионов щелочных металлов и анионов галогенов по формулам Н-Э теории для $W_K(r_i)$ (черная штриховая кривая, формула (1)) и для $W_{VR}(r_i, Q_{ext})$ (синие звездочки для катионов, красные для анионов, формула (2)) как функции радиуса иона r_i в Å. Расчет по формуле (2) для W_{VR} совпадает с экспериментальными данными [4] как для катионов, так и для анионов. Величины суммарного электронного заряда Q_{ext} за пределами полости иона представлены на правом рисунке. Радиусы r_i взяты по шкале Гурари и Адриана [5].

[1] A.A. Kornyshev, Nonlocal screening of ions in a structured polar liquid – new aspects of solvent description in electrolyte theory. *Electrochim. Acta*, 26, 1–20, (1981).

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

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

[4] W. R. Fawcett. Thermodynamic parameters for the solvation of monatomic ions in water. *J. Phys. Chem. B*, 103, 11181–11185, (1999)

[5] B.S. Gourary, F.J. Adrian. Wave functions for electron-excess color centers in alkali halide crystals. *Solid State Phys.*, 10, 127–247, (1960).

Эволюция кластера из 12 молекул кониферилового спирта в водном окружении. Моделирование методом молекулярной динамики.

Т.В. Богдан¹, М.Л. Антипова², В.Е. Петренко², Е.Г. Одинцова²

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

2- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Российская Федерация, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, д. 1

chemist2014@yandex.ru

Конифериловый спирт (КС) является одним из мономеров природного гетерополимера – лигнина, который в настоящее время рассматривается как один из перспективных возобновляемых источников сырья для многочисленных целей практического использования: от химической промышленности и биотоплива до медицинских материалов [1]. Большое количество лигнина содержат отходы целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБК). Обработка лигноматериалов заключается в деполимеризации лигнина, для целей получения водных экстрактов лигнина и их дальнейшей трансформации перспективным является использование воды в суб- и сверхкритических условиях [2]. Эффективность деполимеризации можно оценить, измеряя размеры образующихся частиц. В работе [3] методами динамического рассеяния света и гель-проникающей хроматографии определено, что в растворах лигносульфонатов натрия, являющихся отходами производства ЦБК, характерный размер частиц в стандартных условиях составляет 2 - 5 нм. При этом мелкие частицы составляют порядка 93 мас.%, а частицы с размером более 100 нм - около 7 мас.%.

В настоящей работе с целью определения структуры малых частиц, образующихся в растворах лигнина, методом молекулярной динамики в классическом варианте мы исследовали эволюцию кластера из 12 молекул КС (линейным размером 2 нм), помещённого в водную среду при стандартных условиях ($T=298\text{ K}$, $\rho=0.997\text{ г/см}^3$).

Процесс моделирования проводился следующим образом: в кубическую расчетную ячейку с ребром 4.6 нм случайным образом помещались 12 молекул КС. Затем в вакууме при 298 К проводились минимизация энергии. Уравновешивание и моделирование системы проводили в течение 700 пс, за это время молекулы КС объединились в кластер объемом 5.39 нм^3 . Была подготовлена ячейка с 5832 молекулами воды при 298 К и 0.997 г/см^3 , в которую после минимизации, уравновешивания и короткого прогона в 100 пс, был помещён уравновешенный кластер КС. Длина ребра ячейки была скорректирована для сохранения заданной плотности воды. Далее мы наблюдали эволюцию кластера. В течение примерно 500 пс в структуру кластера проникали молекулы воды, что привело к «набуханию» кластера. Между молекулами КС и водой происходило образование водородных связей, приводящих к формированию устойчивых сольватных оболочек вокруг молекул КС. В течение последующих 1000 пс в растворе молекулы КС преимущественно находились в пределах сольватных оболочек друг друга. Также наблюдалось удаление отдельных молекул. Таким образом, согласно данным моделирования, существующие в растворах лигнина частицы малого размера представляют собой моно- и олиголигнолы в сольватной оболочке.

[1] F. Vazquez-Garay, I. Carrillo-Varela, C. Vidal, P. Reyes-Contreras, M. Faccini and R. Teixeira Mendonca, A review on the lignin biopolymer and its integration in the elaboration of sustainable materials, *Sustainability*, 13(5), 2697, (2021).

[2] E. S. Alekseev, A. Yu Alentiev, A. S. Belova, V. I. Bogdan, T. V. Bogdan, A. V. Bystrova, E. R. Gafarova, E. N. Golubeva, E. A. Grebenik, O. I. Gromov, V. A. Davankov, S. G. Zlotin, M. G. Kiselev, A. E. Koklin, Yu N. Kononevich, A. E. Lazhko, V. V. Lunin, S. E. Lyubimov, O. N. Martyanov, I. I. Mishanin, A. M. Muzafarov, N. S. Nesterov, A. Yu Nikolaev, R. D. Oparin, O. O. Parenago, O. P. Parenago, Ya A. Pokusaeva, I. A. Ronova, A. B. Solovieva, M. N. Temnikov, P. S. Timashev, O. V. Turova, E. V. Filatova, A. A. Philippov, A. M. Chibiryaev, and A. S. Shalygin, Supercritical fluids in chemistry, *Russian Chemical Reviews*, 89(12), 1337–1427, (2020).

[3] N. N. Tolkachev, A. E. Koklin, T. V. Laptinskaya, V. V. Lunin, and V. I. Bogdan, Influence of heat treatment on the size of sodium lignosulfonate particles in water-ethanol media, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 68, 1613-1620, (2019).

Расчеты температурных зависимостей энергий активации для течения и диффузии в чистой воде

Малафаев Н.Т.¹

1 – Харьков
mnt49@mail.ru

В жидкостях нас интересуют средние энергии связи между молекулами, рассчитываемые как их энергии активации. Величину энергии активации E_a (молярной) вязкого течения определяют по температурной зависимости динамической вязкости η жидкости из формулы Аррениуса – Эйринга: $\eta = A \exp(E_a/RT)$ [1]. Однако динамическая вязкость η – объемная и число молекул в 1 м^3 не постоянно. Поэтому для сохранения в расчетах постоянства числа молекул в жидкости при изменениях ее температуры и давления необходимо переписать эту формулу через кинематическую вязкость $\nu = \eta/\rho$ (вязкости для 1 кг жидкости) [2], что возможно [1, 2].

Для коэффициента диффузии в жидкостях используется ее связь с вязкостью по формуле Стокса-Эйнштейна: $D = C(T/\eta)$, $C = \text{const}$. Поэтому в расчете энергии активации в воде для диффузии E_D используется температурная зависимость приведенной кинематической вязкости (ν/T). Результаты расчетов величин энергий активации течения E_a и диффузии E_D на линии насыщения от точки плавления до критической ($t_{kr} = 374 \text{ °C}$) по стандартным данным для воды [3] приведены на рис. 1 и 2. Аппроксимации расчетов (интервалы температур $0 \dots 230 \text{ °C}$) дали:

$$E_a(\nu) = 15,36 (1 - t/374) + 6,16 \exp(-t/25,4) \text{ [кДж/моль]} \quad [2] \quad (1)$$

$$E_D(\nu/T) = 16,50 (1 - t/374)^{0,5} + 7,20 \exp(-t/32,0) \text{ [кДж/моль]} \quad [4] \quad (2)$$

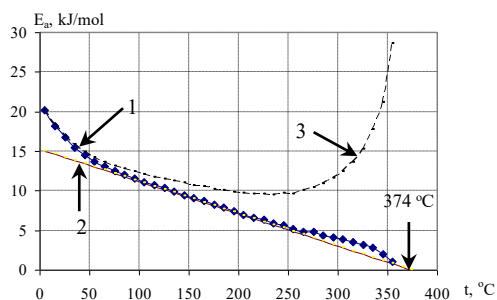


Рис 1

Рис 1. Температурная зависимость энергии активации течения E_a воды на линии насыщения: кривая 1 – расчет энергии активации $E_a(\nu)$, 2 – линия аппроксимации линейным членом, 3 – энергия активации $E_a(\eta)$, рассчитанная по динамической вязкости η .

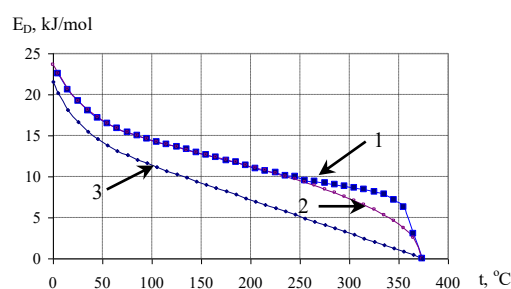


Рис 2

Рис 2. Температурная зависимость энергии активации диффузии E_D воды на линии насыщения: кривая 1 – расчет энергии активации $E_D(\nu/T)$, 2 – линия аппроксимации $E_D(2)$, 3 – линия аппроксимации $E_a(1)$.

Экспоненциальные (энтропийные) члены в энергиях активации согласно теории эффекта Яна-Теллера [5] обусловлены разрушением остатков гексагональных слоев льда для молекул, имеющих и в воде более сильные связи в гексагональных кольцах (в водных кластерах). Для диффузии нет внешних сил и энергия активации (2) и вклады в нее больше по величине, чем для вязкости (1) и они медленнее убывают с нагревом – рис. 2. Главное физическое различие процессов диффузии и течения состоит в том, что при диффузии молекулы взаимодействуют в объеме – трехмерно, тогда как при течении регулярно рвутся связи между слоями жидкости и взаимодействия молекул становятся квазидвумерными и потому более слабыми.

- [1] С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, М.: Изд-во иностр. лит-ры, 584 с., 1948.
- [2] Н.Т. Малафаев, О взаимодействиях и динамике молекул в чистой воде, Восточно-европейский журнал передовых технологий.– Т. 52, №4/8. С. 48–58, 2011. Режим доступа: <http://journals.urau.ru/eejet/article/view/1465/1363>
- [3] С.А. Ривкин, А.А. Александров, Теплофизические свойства воды и водяного пара, 2-е изд., М.: Энергия, 1980.
- [4] М.Т. Малафаев, Розрахунок температурної залежності енергії активації самодифузії у воді, Наука та виробництво, 36. наук. праць, ДВНЗ «ПДТУ», Маріуполь, вип. 24, с. 252-260, 2021.
- [5] И.Б. Берсукер, Эффект Яна – Теллера и вибранные взаимодействия в современной химии, пер. с англ., М.: Наука, 1987.

Вариации окислительно-восстановительного потенциала и стабилизации рН при электролизе водных растворов

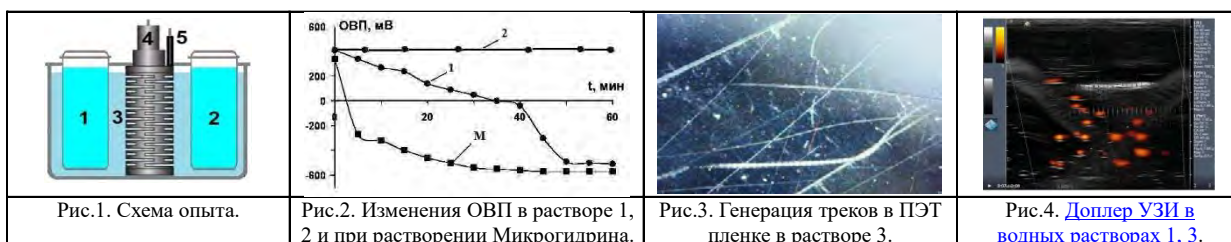
В.Г. Широносков

Научно-исследовательский центр "ИКАР",
426068, г. Ижевск, ул. Архитектора П.П. Берша, 29.
ikar@udm.ru

Исследованы вариации окислительно-восстановительного потенциала ОВП при обычном электролизе водных растворах при напряжении $U=10-30$ В, и токе $I=1-10$ А. Анод изготовлен из титана с покрытием ОРТА, катод в виде сетки и изготовлен из нержавеющей стали.

Предпринята попытка объяснения полученных результатов изменения ОВП при неизменном рН, при электролизе и исследовании физико-химических свойств водных растворов на серийно выпускаемых установках. Исследования проводились известными методами – ОВП и рН-метрии, ультразвуковой, оптической и СВЧ спектроскопии, рентгенографии, магнитной восприимчивости. Во всех экспериментах наблюдались характерные общие закономерности: изменения оптических, СВЧ и рентгеновских спектров веществ в водном растворе, форм эритроцитов в нейтральном для них физрастворе и изменения ОВП с одновременной стабилизацией рН воды, отделенной полимерной пленкой от исследуемых водных растворов.

В основе опыта (Рис.1) – эффект изменения ОВП дистиллированной воды при неизменном рН в полипропиленовой ёмкости 1, без изменения ОВП в стеклянной 2, при электролизе водного раствора NaHCO_3 (3). Опыт проводился по методике (патент [RU 2316374](#)) на установке "Икар" ([мод.04](#)) блоком электродов 4 (патент [RU 2299859](#)) с терморегулятором 5 (патент [RU 138740](#)).



В заключение, предложено объяснение наблюдаемых явлений, возникающих в водных растворах при электролизе [1-5], на основе ранее рассмотренной нелинейной модели [5].

[1] Л.И. Уруцкоев, В.И. Ликсонов, В.Г. Циноев. Прикладная физика, №4. с. 83 – 100 (2000).

[2] В.А. Жигалов и др. ЖФНН, , 21-22(6), с. 10-25 (2018).

[3] В.Г. Широносков. Резонанс в физике, химии и биологии. - Ижевск. Издательский дом "Удмуртский университет", 92 с. (2000).

[4] В.Г. Широносков и др. Журнал "МИС-РТ". Сборники №№ 15-12, 33-1, 38-3, 40-1, 43-1, 51-1, 72. Патент [RU 2316374](#).

[5] В.Г. Широносков. Задача двух магнитных диполей с учетом уравнений движений их спинов. - Изв. вузов, Физика, т. 28, № 7, с. 74-78, (1985). Об устойчивости неустойчивых состояний, бифуркации, хаосе нелинейных динамических систем. - ДАН СССР, т. 314, № 2, с. 316-320, (1990).

Термодинамическое описание непосредственного и дистанционного воздействия супрамолекулярных систем водных растворов на биологические объекты

Ю.М. Горовой

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

gorovoyj@mail.ru

Одним из специфических свойств супрамолекулярных структур водных растворов высоких разведений является модифицирование (усиление) взаимодействия раствора исходного вещества с рецептором биологического объекта в ходе реакции молекулярного распознавания. Модифицирование осуществляется путем изменения элементов структуры лиганда (раствора исходного вещества) или рецептора (биологического объекта) в результате взаимодействия с супрамолекулярной структурой водного раствора высоких разведений.

Разработан аппарат статистической термодинамики сложных систем [1], который позволяет описать (с помощью теоремы Лиувилля для сложных систем) деформацию структуры сложной системы в результате взаимодействия подсистем, составляющих эту систему. Кроме того, этот аппарат позволяет (с помощью теоремы Нётер для сложных систем) описать перенос элементов структуры, осуществляющийся при взаимодействии сложных систем. Результаты, полученные для сложных систем, распространяются на системы супрамолекулярные. Эти результаты получили экспериментальное подтверждение и могут быть применены для описания явления модифицирования [1].

В статьях [2,3] представлены результаты экспериментов дистантного модифицирования, то есть изменение спектра собственно излучения раствора исходного вещества и усиление воздействия раствора исходного вещества на биологический объект под воздействием собственного излучения водного раствора высоких разведений. Контакт между раствором исходного вещества и водным раствором высоких разведений был исключен.

Применение химической термодинамики супрамолекулярных систем [4] позволяет сопоставить результаты контактного и дистантного модифицирования. Контактное модифицирование [5]. Лиганд – раствор препарата инсулин, рецептор – зрелые адемпциты человека, модифицирующий раствор – сверхвысокие разведения антител к бета субъединице инсулинового рецептора, являющиеся активной субстанцией препарата Subetta. Модифицирующее воздействие характеризуется повышением селективной способности более чем в 1,8 раз и свободной энергией комплексообразования $-1,4$ кДж/моль [1]. Дистантное модифицирование [3]. Лиганд – раствор интерферона-гамма, рецептор – нейтрофилы мыши, модифицирующий раствор – раствор высоких разведений антител к интерферону-гамма. Модифицирующее воздействие характеризуется повышением селективной способности более чем в 2 раза и свободной энергией комплексообразования $-1,6$ кДж/моль.

Значения термодинамических параметров, характеризующих контактное и дистантное модифицирование – близки. Контактное и дистантное модифицирование – процесс переноса элементов структуры от одной супрамолекулярной системы к другой, осуществляемый различными способами: либо благодаря непосредственной химической реакции – реакции молекулярного распознавания, либо за счет взаимной перестройки структур супрамолекулярных систем, осуществляемой за счет энергообмена излучением.

[1] Y. Gorovoy. The Relationship between Symmetry and Specific Properties of Supramolecular Systems. *Symmetry* 14, 2070, (2022).

[2] N.Penkov. Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFN γ Aqueous Solution. *Pharmaceutics* 2021, 13, 1864, (2021)

[3] V.VNovikov, E.V. Yablokova. Interaction between Highly Diluted Samples, Protein Solutions and Water in a Controlled Magnetic Field. *Appl. Sci.* 12, 5185, (2022).

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

[5] E.V. Gorbunov.; Nicoll, J.; Kachaeva, E.V.; Tarasov, S.A.; O.I. Epstein. Subetta increases phosphorylation of insulin receptor β -subunit alone and in the presence of insulin. *Nutr. Diabetes*, 5, (2015).

Плоские черви – планарии как объект исследования действия слабых и сверхслабых воздействий в водной среде

Х.П. Тирас

Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино, Московская область

toras1950@yandex.ru

Плоские ресничные черви – планарии (класс *Turbellaria*, отряд *Tricladida*) – классический объект биологии развития как модель регенерации. Они способны регенерировать любую утраченную часть тела, включая головной ганглий, за счет наличия гигантского числа стволовых клеток – 20-25% от общего числа клеток планарий.

Регенерация происходит в рекордно короткие сроки – восстановление остова нового ганглия и физиологических функций по ампутации при комнатной температуре (19-20°C) занимает 5 дней но может быть ускорена при повышении температуры до 25°C на 20% [1]. Планарии – это свободно живущие хищники, которые обитают в пресных водоемах и питаются личинками двукрылых (мотылем). Особенность биологии планарий в том, они живут на поверхности сосудов содержания, и перемещаются по поверхности сосудов или по мениску воды с помощью ресничек. Это макрообъект, размером от 1 до 20 мм, в экспериментах обычно используются планарии размером 8-10 мм. Каждая экспериментальная группа состоит из 30 планарий, которые регенерируют в 30 мл воды.

Работа с планариями проводится на двух видах планарий бесполой расы: *Girardia tigrina* и *Shmidtea mediterranea*, что обеспечивает стабильный генетический статус этих животных: фактически популяция состоит из фенокopies исходных групп планарий. Коллекция планарий в Институте биофизики АН СССР, а затем в Институте биофизики клетки РАН существует более 50 лет без каких-либо генетических сдвигов.

В течение ряда лет была создана система динамической регистрации регенерации планарий на основе разработанного метода прижизненной цифровой морфометрии [2]. В ходе разработки системы было создано 5 СОПов – стандартных операционных процедур, для обеспечения возможно полного контроля за процессом регенерации. Данный неинвазивный подход позволяет регистрировать на одной и той же группе животных регенерацию в течение ряда дней. На данной тест-системе в разные годы было исследовано действие слабых и сверхслабых химических и физических факторов [3,4]. Опыт работы с планариями показал, что они являются адекватной биологической моделью для исследования различных химических факторов в слабых и сверхслабых разведениях. Было показано, что различные нейропептиды позвоночных животных в концентрациях от 10^{-9} до 10^{-15} М стимулируют или тормозят регенерацию [3]. На этой модели было показано, что биологически эффективны также слабые и сверхслабые магнитные поля – от 50 мкТ до 130 нТ [3,4].

Важным обстоятельством является тот факт, что все описанные эффекты слабых воздействий реализуются на макроуровне – *in vivo*, что на несколько порядков ниже тех эффектов, с которыми ведутся исследования на клеточном и биохимическом уровне. Можно предположить, что на уровне целого организма существует особая система реагирования на слабые воздействия. Тест-системы с применением планарий являются одними из наиболее удобных и проработанных экспериментальных моделей в настоящее время, когда наблюдается растущий запрос на регенеративную медицину [5].

[1] Тирас Х.П., Асланиди К.Б. Регламентация условий культивирования планарий и параметров морфометрического эксперимента. Современные проблемы науки и образования. – 2016. – № 6; URL: <http://www.science-education.ru/article/view?id=25587>

[2] Шейман И.М., Тирас Х.П., Балобанова Э.Ф. Морфогенетическая функция нейропептидов. Физиологический ж. СССР. 1989. Т.75, № 5, С. 619-625.

[3] Тирас Х.П., Сребницкая Л.К., Ильясова Е.Н., Климов А.А., Леднев В.В. Влияние слабого магнитного поля на скорость регенерации планарий *Dugesia tigrina*. // Биофизика, 1996, Т.41, № 4, С. 826-831.

[4] Lednev V. V., Tiras Kh. P., Belova N. A., Ermakova O. N., Ermakov A. M. Biological effect of extremely weak industrial-frequency magnetic fields. // Biophysics. 2005b, V. 50 (Suppl. 1), P. S157–S162.

[5] Тирас Х.П., Яворский А.Н., Деев А.А., Нефедова С.Е. Цифровая морфометрия регенерации планарий - как модель исследования действия слабых химических и физических факторов на процесс регенерации *in vivo*. Гены и Клетки. 2019. Т. 14. № 5. С. 232.

Суточная динамика свойств воды

Н. Колтовой

Москва

koltovoi@mail.ru

Приводится обзор различных экспериментов по регистрации суточной динамики различных свойств воды. Анализируются следующие зависимости:

1-зависимость от регистрируемого параметра,

2-зависимость от способа измерения,

3-зависимость от времени года.

Приводится классификация различных типов суточной динамики свойств воды: 1-один максимум, 2-два максимума, 3-несколько максимумов.

Анализируются возможные причины возникновения суточной динамики свойств воды.

№	Год	ФИО	Город	Свойство	max	min	т и п	лит
1	2001	Агеев Игорь Михайлович	Москва	электропроводность	13, 23	16	2	[1]
2	2011	Артамонов Антон Анатольевич	СПб.	электропроводность	17, 24	6	2	[2]
3	2009	Белишева Наталья Константиновна	Апатиты	температура	6			[3]
4	2008	Голяркин Владилен Федорович	Киев	энергетика	3, 9, 15, 21	6, 12, 18, 24	3	[4]
5	2011	Дроздов Андрей Вячеславович	СПб.	электропроводность	13	6	1	[5]
6	1977	Ерошов Михаил Евгеньевич	Минск	газовыделение	6, 18	24	2	[6]
7	2008	Зюзькевич Наталия Геннадиевна	Москва	pH	16	9	1	[7]
8	2011	Цетлин Владимир Владимирович	Москва	электропроводность	6, 16	24, 10	2	[8]

Подробное описание экспериментов находится в книге [9].

[1] И. Агеев, Г. Шишкин, Корреляция солнечной активности и электропроводных свойств воды. Биофизика. -№46(5), -с.829-832. -2001.

[2] А. Артамонов, Наблюдения суточных изменений физико-химических свойств воды. Монография. Ламберт. -136с. -2001.

[3] Н. Белишева, М. Винниченко, В. Жиров, Модуляция свойств воды вариациями космических лучей. Доклады Академии наук. -т.429. -№6. -с.816-820. -2009.

[4] В. Голяркин, Изменение энергетика воды в течение суток, закономерности. -2008.

[5] А. Дроздов, В. Бондаренко, В. Бондаренко, И. Маркина, Измерение динамики электропроводности воды в многосуточном эксперименте. Конференция слабые поля. СПб. -с.11. -2018.

[6] М. Ерошов, Ненормальная вода. Изобретатель и рационализатор. -№12. -1977.

[7] Н. Зюзькевич, С. Суханова, Вода в моем аквариуме. Сборник исследовательских работ. М. -с.162-169. -2008.

[8] В. Цетлин, А. Артамонов, Суточные вариации физических свойств воды// Вода: химия и экология. -№2. -с.54-59. -2011.

[9] Н. Колтовой, Книга 2. Часть 11. Структура и свойства воды. М. Электронное издание. -2022. URL: <https://koltovoi.nethouse.ru>

