



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

Сборник трудов
четвертой всероссийской конференции

Физика водных растворов

20-22 декабря 2021 г

г. Москва
2021

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 4й всероссийской конференции «Физика
водных растворов». – 2021. – 91 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, ФИА

Организационный комитет:

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

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

ISBN 978-5-6045474-4-1



© ООО "МЕСОЛ", 2021
© Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 2021

Содержание

• Доклад И.А. Щербакова	2
• Пленарные	3
Секция • Влияние внешних воздействий на свойства водных растворов	8
• <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>	27
Секция • Водные растворы в биологических системах	
• <i>Aqueous solutions in biological systems</i>	36
Секция • Методы исследования водных растворов	
• <i>Methods for study of aqueous solutions</i>	49
Секция • Постерная секция	
• <i>Poster section</i>	69

Современные тенденции исследования водных растворов

И.А. Щербаков

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

e-mail: ivan11444@mail.ru

Выполнен анализ экспериментальных результатов, полученных в последнее время по тематике настоящей конференции. Сделан вывод о том, что для адекватной их интерпретации требуется широкое привлечение и развитие гидродинамических подходов, привлечение фундаментальных законов классической и квантовой механики в описание процессов репродукции активных форм кислорода в водных растворах.

Обозначены возможные механизмы протекания этих процессов, такие как равновесный тепловой механизм, увеличение равновесной населенности за счет обобщенного Шредингером соотношения неопределенности Гейзенберга, снятие запрета с триплет-синглетного перехода молекулярного кислорода за счет внешнего магнитного поля, образование внутренних электрических и магнитных полей за счет образования в жидком растворе вихрей при механическом воздействии, покрытие дефицита энергии между триплетным и синглетным состояниями за счет выделения энергии при кавитации пузырей.

Сделан вывод о том, что в основе рассматриваемых возможностей трансформации активных форм кислорода могут лежать процессы как квантовой, так и классической природы.

Для установления адекватной картины трансформации активных форм кислорода в водных растворах предлагается проведение серии конкретных экспериментов.

- **Пленарные**

Парадоксальные эффекты при волновом воздействии на пузырьковые жидкости

Нигматулин Р.И.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН, Москва, Россия

nigmar@gmail.ru

При воздействии акустических и ударных волн на двухфазные смеси жидкости с пузырьками помимо размеров пузырьков и их объемного содержания могут проявляться теплофизические характеристики обеих фаз: плотностей, коэффициентов теплоемкости, теплопроводности, диффузии, вязкости жидкости, поверхностного натяжения, скоростей звука, теплоты фазового перехода и др.

Ударные волны в пузырьковых жидкостях могут иметь осцилляционную структуру, их затухание может определяться не вязкостью жидкости, а теплопроводностью газа. При воздействии ударными импульсами помимо их поглощения может происходить и усиление сигнала с его обострением.

При воздействии сильными ударными волнами в пузырьках может происходить фокусировка энергии с достижением экстремальных температур и плотностей.

Нелинейные акустические волны в жидких средах с пузырьками газа

О.В. Руденко

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Воробьевы горы, Москва*

rudenko@acs366.phys.msu.ru

Жидкость с пузырьками газа – очень интересный объект для акустических исследований, обнаруживающий необычные свойства. Прежде всего, это низкая скорость звука. Очевидно, что при появлении газовых пузырьков (даже при малой их объемной концентрации) сжимаемость двухфазной среды заметно увеличится, в то время как эффективная плотность упадет незначительно. Ясно, что в такой «газированной» среде скорость звука сильно уменьшится. Далее, введение пузырьков в жидкую или гелевую матрицу – один из наиболее эффективных способов создания дисперсии скорости звука. Пузырек имеет выраженные резонансные свойства и аналогичен резонатору Гельмгольца; его добротность, например, в воде достигает нескольких тысяч, а длина акустической волны, соответствующая собственной частоте, гораздо больше размеров самого резонатора. На низких частотах (вдали от резонанса) сильно возрастают нелинейные свойства среды. Например, в «газированной воде» эффективный параметр нелинейности достигает 5000, в то время как у составляющих он гораздо ниже: у воды 3.5, воздуха 1.2. Этот факт стимулировал постановку массы работ по нелинейной акустике. Действительно, очень заманчиво обнаружить выраженный нелинейный эффект не за счет сверхсильных акустических полей, а за счет использования сред с гигантской нелинейностью при вполне умеренных интенсивностях звука. Развитие этого направления тормозится техническими сложностями, связанными с проблемой создания монодисперсных и упорядоченно расположенных пузырьков. Обычные пузырьковые жидкости как правило, сильно рассеивают волну, а потери уменьшают акустическое число Рейнольдса. Впрочем, с развитием современных технологий создания метаматериалов эти трудности постепенно преодолеваются.

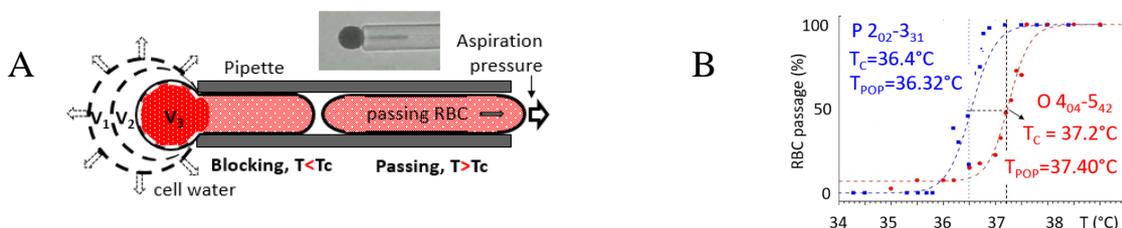
Пузырьки могут вводиться в матрицу искусственно, но могут возникать в среде при нарушении ее сплошности в сильных акустических полях, превышающих порог кавитации. Кавитационные пузырьки рождаются в фазе разрежения, затем могут расти, совершать осцилляции и исчезать. В процессе их схлопывания возникают большие давления и температуры. При схлопывании вблизи поверхностей рождаются кумулятивные струйки, которые со скоростями порядка км/с ударяют поверхность, приводя к т.н. кавитационной эрозии. Кавитация используется во многих технологических процессах. Это очистка, эмульгирование, обработка материалов, ускорение химических реакций и многое другое. Пузырек при схлопывании концентрирует запасенную энергию в малом объеме среды и вызывает многие интересные эффекты. Примером служит сонолюминесценция – свечение газа внутри пузырька. Много лет обсуждается возможность появления рентгеновского излучения и даже заметного потока нейтронов из пузырьков в дейтерированной жидкости. Работа поддержана грантом РФФИ 19–12–00098.

On the Nature of some Peculiar Nonlinear Water Effects Observed in Human Red Blood Cells

Gerhard M. Artmann

Prof. Dr. rer. nat. habil. Gerhard M. Artmann, University of Applied Sciences Aachen, Campus Juelich, Center of Competence in Bioengineering, H. Mussmann Straße 1, D-52428 Juelich, Germany; g.artmann@gmx.net

Today, almost a hundred years after Erwin Schrödinger's question "What is Life?" [1] many theoretical, technological, experimental, informatics and quantum physical preconditions have been established as a solid basis for answering this terrific question. Scientists of very different disciplines look at biological life with their own capabilities and from different angles. However, no single discipline alone can fully "explain" it. In this search, moreover, scientific knowledge that was believed to be secure is repeatedly called into question. Physiologists try putting all "pieces of the mosaic" together to form a picture. In the end, however, not only philosophers but also everyday people nevertheless keep asking themselves "What is life...?" - In 1958/59, John Kendrew succeeded in elucidating the molecular structures for myoglobin and Max M. Perutz [2] for hemoglobin of human erythrocytes (RBCs) (Nobel Prize Chemistry, 1962). Peter Agre found water channels; Aquaporins in RBC membranes enabling transmembrane water transport (Noble Prize Chemistry, 2003). Thus, Schrödinger's question is of such dimension! For correct conclusions from biophysical/biological experiments, it is crucial to carry them out maintaining the "natural environment" of cells, proteins channels etc. This includes interfacial water, dissolved ions, surrounding lipids, temperature, etc. Fulfilling this requirement is all too often not possible. However, there are approximations. - We present here experimental results on water-hemoglobin interactions in RBCs. We have systematically studied these experimentally since the discovery of a phase jump-like transition from blockade to passage of human RBCs through \varnothing 1.3 μ m micropipettes in 1995 (3). This "jump" effect was associated with a sudden change of water release of hemoglobin at a critical temperature, T_c . Our scientific partner S. Pershin first quantum-physically substantiated the phase jump in 2009 (4) caused by rotational transitions of Ortho- and Para-water isomers in the hydrate shell of hemoglobin. Fig. 1 A shows an RBC aspirated into the pipette at minus 2.3 kPa pressure. The RBC blocks it at 25°C. At $T_c=36.4\pm 0.3^\circ$ (50%-temperature= T_c), close to human body temperature, a step-like blockade-passage transition of the RBCs occurs (5). Pershin (4) found a corresponding rotational (Para-Ortho-Para-Water/POP) transition for H₂O based buffer at $T_{POP}=36.32^\circ$ C (Fig. 1B); for D₂O based buffer it was 37.40°C. This clearly means that the jump effect was caused by Hb-bound water. Both POP temperatures agree very well with the experimental critical temperatures, T_c . Artmann et al. also found that the body temperatures of different species correlate significantly with their experimental critical jump temperatures (6). Finally, Artmann and Pershin showed that the body temperatures of different species are highly correlated with the rotational transitions of water isomers. These results, found on red blood cells, show a causal link between quantum physics and biology.



References

- [1] Schroedinger E: What is Life? 1st ed., Cambridge University Press: Cambridge, United Kingdom (UK), 1944.
- [2] Perutz MF: Relation between Structure and Sequence of Hämoglobin. Nature 194(4832), 1962.
- [3] Artmann GM, Kelemen C, Porst D, Büldt G, Chien S: Temp. Transitions of Proteins in Human Red Blood Cells. Biophys J 75(6), 1998.
- [4] Pershin SM: Conversion of ortho-para H2O isomers in water and a jump in erythrocyte fluidity through a microcapillary at a temperature of $36.6\pm 0.3^\circ$ C. Phys Wave Phenom 17(4), 2009.
- [5] Artmann GM, Digel I, Zerlin KF, Maggakis-Kelemen C, Linder P, Porst D, Kayser P, Stadler AM, Dikta G, Temiz Artmann A: Hemoglobin senses body temperature. Eur Biophys J 38(5), 2009.
- [6] Zerlin KFT, Kasischke N, Digel I, Maggakis-Kelemen C, Temiz Artmann A, Porst D, Kayser P, Linder P, Artmann GM: Structural transition temperature of hemoglobins correlates with species' body temperature. Eur Biophys J 37(1), 2007.

The Fourth Phase of Water: A Central Role in Nature

Gerald H. Pollack, PhD

University of Washington, Seattle

ghp@u.washington.edu
<http://faculty.washington.edu/ghp/>

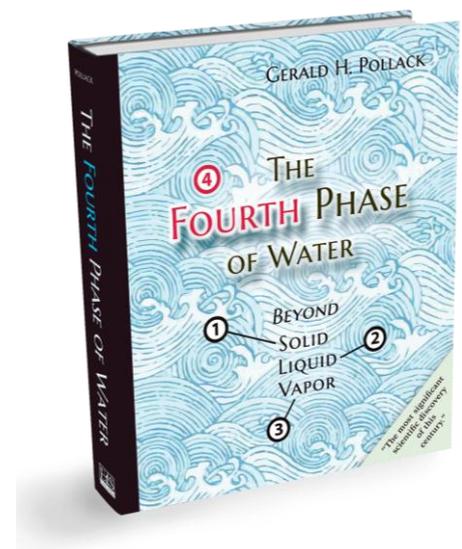
Everyone knows that water has three phases: solid, liquid and vapor. But we have uncovered a *fourth* phase. This phase occurs next to water-loving (hydrophilic) surfaces. It is surprisingly extensive, projecting out from the surface by up to millions of molecular layers. And, its properties differ markedly from those of bulk water.

Of particular significance is the observation that this fourth phase is charged; and, the water just beyond is oppositely charged, creating a battery that can produce electrical current. We found that light charges this battery. Thus, water can receive and process electromagnetic energy drawn from the environment in much the same way as plants. Absorbed electromagnetic (light) energy can then be exploited for performing work, including electrical and mechanical work. Recent experiments confirm the reality of such energy conversion.

This energy-conversion framework seems rich with implication. Not only does it provide an understanding of how water processes solar and other energies, but also it may provide a foundation for simpler understanding natural phenomena ranging from weather and green energy all the way to issues such as the origin of life, transport, and osmosis.

The talk will present evidence for the existence of this novel phase of water — how come nobody's seen it before? — and will consider the potentially broad implications of this phase for health and beyond.

The book dealing with this subject is now available <http://www.amazon.com/The-Fourth-Phase-Water-Beyond/product-reviews/0962689548> (also in Russian).



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

Механизмы глубокого переохлаждения водных капель на супергидрофобной поверхности

Емельяненко К.А.¹, Емельяненко А.М.¹, Бойнович Л.Б.¹

1- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук,

119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

email: emelyanenko.kirill@gmail.com

Представлен анализ влияния смачивания твердой поверхности на переохлаждение и кристаллизацию сидящих на этой поверхности капель водных сред. Показано, что максимальная задержка кристаллизации капель при низких температурах должна наблюдаться на супергидрофобных поверхностях. Анализ подтвержден экспериментальными данными по статистике кристаллизации ансамблей переохлажденных сидящих капель водных растворов хлоридов щелочных металлов, нанесенных на супергидрофобную поверхность. Учет изменения энергии гидратации ионов, их распределения вблизи заряженных границ раздела раствор/воздух и раствор/супергидрофобная поверхность позволяет качественно описать наблюдаемую кинетику зародышеобразования льда и ионную специфичность в явлениях кристаллизации.

Mechanisms of deep supercooling of water droplets on a superhydrophobic surface

К.А. Emelyanenko, А.М. Emelyanenko, L.B. Boinovich

*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

email: emelyanenko.kirill@gmail.com

The effect of wettability of a solid surface on supercooling and crystallization of sessile droplets on this surface has been analyzed. It is shown that the maximum delay in droplet crystallization at low temperatures should be observed on superhydrophobic surfaces. The analysis is confirmed by experimental data on the crystallization statistics for ensembles of supercooled drops of aqueous solutions of alkali metal chlorides deposited on a superhydrophobic surface. Accounting for the variation in hydration energy of ions near the charged solution/air and solution/superhydrophobic surface interfaces makes it possible to describe, at least qualitatively, the observed kinetics of ice nucleation and ionic specificity in crystallization phenomena.

On non-linear behavior of viscosity in low-concentration solutions and aggregate structures

Vasilis K. Oikonomou

Department of Physics, Aristotle University of Thessaloniki, 54124 Thessaloniki, Greece
v.k.oikonomou1979@gmail.com

During the past decades, there has been considerable investigation of the aqueous solutions properties and their changing under the influence of external factors (optical and mechanical effects, magnetic and electromagnetic fields, etc.). Moreover, it was shown that the aqueous solutions of the substances, which underwent the process of many serial dilutions of the solutions accompanied with extensive mechanical treatment, possess notable biological impact and exerts a modifying effect on the original substance. The modifying properties appear during the process of serial dilutions, and in order to emphasize their technogenic nature, the term “released-activity” has been proposed [1]. Despite the fact that the phenomenon up to date do not have the direct scientific explanation, there are indications that this phenomenon is pragmatic. There exist a number of theories to explain and maintain it: it may be due to particle retention in the surface monolayer, a proposal which relies on air bubble complexes, or possibly due to the presence of nanobubbles, which are nanometric superstructures; it is possibly explained by the formation of long-lived submillimeter density inhomogeneities. From our perspective the most suggestive and allowing to explain the results from an experimental point of view, is the explanation based on the long-lived dissipative water structures. According to this theory, the released-activity works by various symmetries formed in the solvent caused by the effect of the original added substance in the solution. These aggregate structures may interact in a different way, each time, with the target used for the remedy. There are, for example, indications of chiral superstructures formed in water solutions surrounding DNA molecules [2]. There are also reports on formations of nanoassociates in highly diluted aqueous solutions [3], which may also be a possible explanation to the released-activity nature. Thirdly, the generation of aggregates [4], may be the appropriate explanation of this phenomenon as well.

An experiment is proposed that may reveal aggregate effects on solutions that are being highly diluted, by measuring the viscosity of the solution as a function of the concentration. Our proposal towards finding hints of the released-activity phenomenon is based on, and actually works only on, highly diluted solutions of substances with small molecular weight. Nevertheless, the existence of aggregate-collective structures in highly diluted solutions is something important by itself and can be a strong indication that the released-activity phenomenon has actual manifestations in terms of physically measurable quantities, such as the viscosity. The detail description of the calculations we have made (without addressing the effect of 3-dimensional structures on the viscosity although) is presented in [5].

Of course, there are many questions is still to be answered and the way towards comprehensive physical theory of the released-activity phenomenon may be long, but it is worthwhile since this procedure will lead to less toxic drugs than the current biochemical procedures offer. Further experimental studies as well as development of the theoretical ground are needed for determination of the physical carrier of released-activity.

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

[2] E.A. Perets, C.Y.E. Yan The H₂O Helix: The Chiral Water Superstructure Surrounding DNA. *ACS Central Science*, 3, 683-685, (2017).

[3] Kononov, A.I. Ryzhkina, I.S., Formation of nanoassociates as a key to understanding of physicochemical and biological properties of highly dilute aqueous solutions, *Russian Chemical Bulletin*, 63, 1-14, (2014).

[4] A.E. Arinshtein, Effect of aggregation processes on the viscosity of suspensions, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 101, 1209-1212 (1992).

[5] V.K. Oikonomou On non-linear behavior of viscosity in low-concentration solutions and aggregate structures, *Symmetry*, 10, 368, (2018).

Активация слабо концентрированных водных растворов сильных электролитов плазмой высокочастотного тлеющего разряда

**С.В. Белов, Ю.К. Данилейко, А.Б. Егоров, В.И. Луканин,
С.М. Нефедов, В.А. Сидоров**

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр
«Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук»*

С.В. Белов, Москва, ул. Вавилова, д. 38. ser79841825@yandex.ru

Представлены результаты экспериментального исследования активации слабых водных растворов сильных электролита с помощью низкотемпературной плазмы высокочастотного подводного непрерывного тлеющего разряда в парах воды. Описана методика получения активированного водного раствора на примере раствора NaCl с концентрацией 0,2 М для применения в качестве стимулятора (регулятора) роста и устойчивости растений к неблагоприятным факторам среды. Подобные активированные растворы можно отнести к категории экологически безопасных и перспективных для биосфероподдерживающего природопользования. Для получения активированной воды использовался реактор, в котором были сочетано реализованы два способа активации – плазмохимический и электрохимический. Принципиальная схема реактора представлена на рисунке 1.

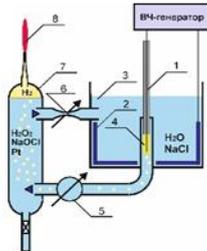


Рис.1

Рис.1 Гидравлическая схема установки для активации водного раствора хлористого натрия.

1 – активный электрод (платина), 2 – пассивный электрод (графит), 3 – раствор хлористого натрия, 4 – плазма тлеющего разряда, 5 – насос для откачки активированного раствора, 6 – регулируемый дроссель для перелива активированного раствора, 7 – сосуд для накопления активированного раствора, 8 – дроссель для стравливания газообразного водорода

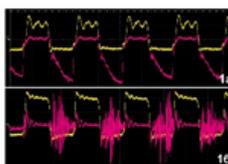


Рис. 2

Рис. 2. Осциллограмма тока (красная кривая) и напряжения (желтая кривая) на входе реактора 1а – непрерывного горения, 1б – в режиме импульсных пробоев.

В основу конструкции реактора положена электрохимическая ячейка, включающая сосуд с электролитом, в объём которого погружены два электрода – активный (1) и пассивный (2). Реактор питался от высокочастотного генератора, работающего на частоте 440 кГц. Осциллограмма тока, протекающего через реактор, приведена на рисунке 2. В используемом реакторе можно выделить две области. Одна образована газовой фазой, в которой горит высокочастотный тлеющий разряд и протекают плазмохимические реакции. Вторая, электролитная часть, с протекающим через неё пульсирующим током с постоянной составляющей, отвечающей за процессы электролиза.

Показано, что в режиме квазинепрерывного горения плазмы активированный раствор обогащен в основном пероксидом водорода и гипохлоритом натрия. В режиме импульсных пробоев – пероксидом водорода, наночастицами платины и микро и нанопузырьями водорода. Оптимизация режимов горения плазмы осуществлялась по высокочастотному излучению плазмы в гигагерцовом диапазоне, фиксируемого с помощью датчика на основе дипольной антенны.

Пики элементов в спектрах диэлектрического поглощения при низких частотах для разбавленных водных растворов электролитов

Галль И.Р.¹, Максимов С.И.¹, Галль Л.Н.¹, Галль Н.Р.^{1,2}

1 - Институт аналитического приборостроения РАН, СПб, Россия

2 - Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия

Измерение диэлектрических потерь широко используется для изучения свойств диэлектриков, включая воду и разбавленные водные растворы [1]. В данной работе использовался метод низкочастотной индуктивной диэлькометрии высокого разрешения, позволяющий проводить измерений даже при достаточно значительном вкладе возникающем за счет проводимости раствора, что дает значительные преимущества перед системами с емкостной ячейкой [2]. При измерениях. стеклянная пробирка с исследуемым раствором помещалась в соленоид, последовательно включенный в колебательный LC-контур, причем С – прецизионных конденсатор переменной емкости для настройки контура в резонанс. Введение пробирки с раствором в контур приводит к изменению частоты резонанса и к снижению его добротности, что позволяло рассчитать тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, где ε'' и ε' , соответственно, реактивная и активная части диэлектрической константы, а изменение частоты, на которой выполнялись измерения позволяло снять частотную зависимость этой величины.

Как оказалось, частотная зависимость $\text{tg}\delta = f(\text{lg}\omega)$ имеет вид спектра с выраженными пиками, причем положения пиков на шкале частот зависят от природы катиона и аниона. В эксперименте использовались растворы соответствующих солей в бидистиллированной воде и принимались все меры для избегания загрязнений. Положение пиков на шкале частот представлено в следующей таблице:

Элемент	Положение пиков на шкале частот, кГц
Li ⁺	90; 115; 140; 200; 280; 350;
Na ⁺	130; 180; 300; 340;
K ⁺	100; 120; 180; 250; 350;
Cs ⁺	110; 140; 190; 220; 280; 360;
Cl ⁻	70; 450; 550;

Пики наблюдаются в диапазоне концентраций $10^{-3} - 10^{-6}$ М, и их положение не зависит от концентрации раствора. Интенсивность пиков максимальна при 10^{-4} М, при больших и меньших концентрациях они снижаются.

Интересно, что при измерениях биологического объекта (листьев лимонного дерева), пики натрия были хорошо проявлены и их положение совпадало с тем, которое наблюдалось в растворе в бидистилляте.

- 1- Т.А.Бланк, Л.П.Экспериандова, О.П.Сидлецкий, Н.А.Касян, К.С.Острась. Диэлькометрия как один из методов практической акваметрии функциональных материалов. // Методы и объекты химического анализа, 2007, т.2, №2, с.156-161
- 2- Л.П.Семихина. Индуктивный метод определения диэлектрических свойств жидкостей. // Научное приборостроение. 2005, том 15, №3, с. 83-87.
- 3- Галль Л.Н., Максимов С.И., Скуридина Т.С., Галль Н.Р. Низкочастотная индуктивная диэлькометрия – эффективный метод для изучения структурирования воды в водных растворах. // Научное приборостроение, 2016, Т.26, №1, с 19-24.

Экспериментальные исследования формирования квазипериодических состояний воды за счет электрофизических процессов в атмосфере

Д.Л. Тытик¹, А.А. Ревина¹, В.Э. Касаткин¹, О.В. Суворова¹, С.А. Бусев¹,
М.А. Абатуров¹, В.Г. Калашников², В.И. Кузьмин³

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
119991 Москва, Ленинский просп. 31

²25 ГНИИ Химмотологии МО РФ
121467 Москва, ул. Молодогвардейская, 10

³Московский технологический университет (МИРЭА)
119454 Москва, просп. Вернадского, 78

Квазипериодические вариации тока в электрохимических (ЭХ) ячейках были открыты В.В.Цетлиным, который связывал их с постоянно действующими факторами окружающей среды [1]. В дальнейшем было обнаружено формирование в *аэробных* условиях наночастиц (НЧ) из материала электрода [2] ЭХ ячейки, вносящих вклад в вариации тока. В настоящей работе продолжено исследование электрофизических свойств воды в режиме изменений интенсивности внешнего электромагнитного потока энергии. На модельных системах: вода в ЭХ ячейках, при исследовании зависимости электропроводности от вида ионизирующего излучения (альфа и бета) обнаружили вместо увеличения электропроводности – ярко выраженный противофазный характер [3].

В настоящей работе использовали устройство «Концентратор электромагнитных полей» (КМП, Рис.1а), который устанавливали в разных положениях по отношению к ЭХ ячейке. Динамику изменения электрического тока фиксировали в различные промежутки времени, $I=f(t)$ (Рис.1б).

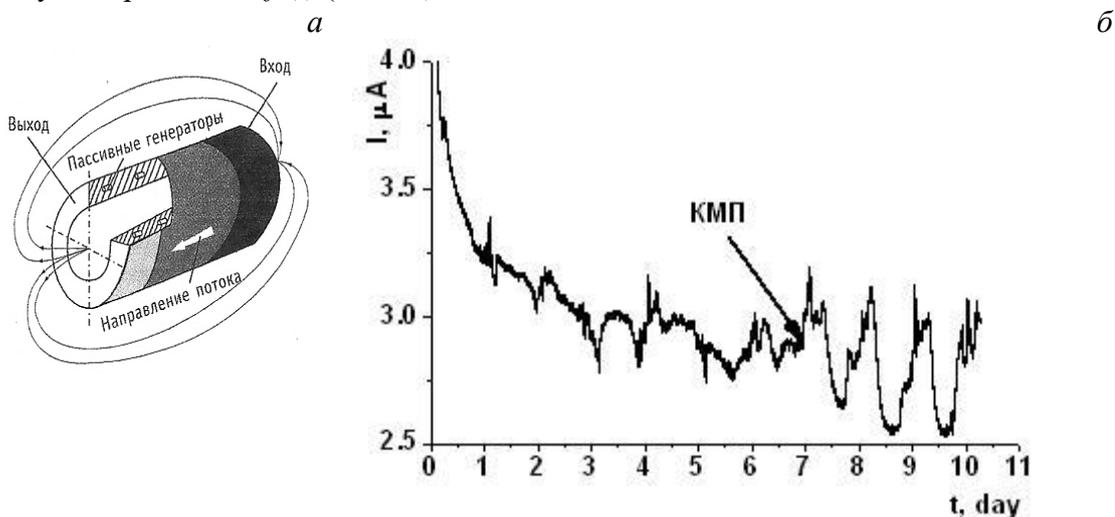


Рис.1. Концентратор магнитного поля, патент RU 2154870 С1, 20.08.2000 Бюл.№23 – а; изменение характера вариации тока в ЭХ ячейке с водой в присутствии КМП – б

Таким образом, возможна не только постоянная *регистрация* потока энергии из окружающей среды, но и при определенных условиях эксперимента некоторое *изменение ее интенсивности*.

1. Цетлин В.В. Исследование реакции воды на вариации космофизических и геофизических факторов окружающего пространства // Авиационная и экологическая медицина. 2010, Т.44, №6 с.26-30.
2. Касаткин В.Э., Тытик Д.Л., Ревина А.А., и др. Электрохимический синтез наночастиц железа и платины в деионизованной воде // ФПиЗМ, 2015, Т 51, № 6, с. 618–624.
3. Ермаков В.И., Ревина А.А. Обратномилллярные системы: электромагнитные свойства и структура: монография – Н.Новгород: НИУ РАНХиГС, 2017. – 200 с.

Detection of Properties of Highly Diluted Substances by Fast Spectroscopy in LINAC

H. Cohen^{1,2}, Y. Raichlin³, T. Zidki^{1,2} and A. Fridmann^{2,3}

1- Department of Chemical Sciences, 2-The Center for Radical Reactions and the Schlesinger Family Center for Compact Accelerators, Radiation Sources and Applications Ariel University, Ariel 40700, Israel

3- Department of Physics, Ariel University, Ariel 44837, Israel

hcohen@ariel.ac.il

It is very challenging to detect the solutes in ultrahigh aqueous dilutions of substances (UHD). Therefore, we chose to study the decay of the hydrated electron, which is highly sensitive to solutes and dielectric properties of the solvent, as a model for investigating the effect of the dilution method in HDBS (Highly Dilutes Biological Solution) samples.

The ability of samples of HDBS and incubated UHD of NaCl to affect the lifetime of the hydrated electron produced using a 6 MeV short (1 μ sec) electron pulse from the LINAC (Linear Electron Accelerator) was studied in two types of samples: HDBS samples and in NaCl solutions (10 μ g/ml), which were incubated with HDBS samples for an hour in the non-contact mode. Additionally the parameters pre-and post-exposure to the electron pulse were evaluated with UV-Visible and IR spectroscopy using the following methods:

- Following the absorbance (O.D. optical density) at 600 nm and 265 nm in timescales from a few microseconds to seconds after the pulse of the linear accelerator.
- Measuring the spectrum of the samples in the UV-Visible and IR regions for the samples pre-and post-exposure to the irradiation of the short electron pulse.

The HDBS samples were represented by solutions delivered to us by Materia Medica Holdings (subjected to centesimal dilution at least 12 times, where each dilution was combined with mechanical treatment of various intensities. Water and NaCl, 10 μ g/ml, samples were subjected to the serial dilution procedure).

The 600 nm absorption decay of the HDBS samples showed some increase in the lifetime of the hydrated electron, which was a real surprise (as we have expected a reduction in the lifetime, a fast decay!!!). In the NaCl incubated samples (10 μ g/ml), a somewhat increase in the hydrated electrons' lifetime is observed (but to a smaller extent).

When assessing changes in the absorbance at 265 nm, the HDBS samples showed a fast formation of an intermediate at 265 nm that decays in the ~50 milliseconds timescale. It was shown that the samples of UHD water have a much smaller absorption and a very slow decomposition of the absorption at 265 nm.

At the same time, it was shown that all four experimental dilution samples (HDBS and NaCl incubated samples) subjected to intense or weak mechanical treatment during their preparation have different maxima on the absorption spectra, the 2,980 cm^{-1} band appeared in the IR spectra of almost all samples (except for those of water subjected to weak mechanical stimulation), and this band most likely corresponds to the fluctuations of the CH group, which can be confirmed with further studies.

Thus, as a result of the conducted studies, it was shown that UHD water subjected to the procedure of serial dilution are characterized by a faster relaxation of the hydrated electron, which, apparently, is associated with an altered state of its hydration or different dielectric properties of the HDBS samples. According to Materia Medica Holdings, this is consistent with other studies of UHD substances. Also, a new absorption in the UV correlated to an unstable species is observed in the irradiated HDBS samples, which is different from the UHD pure water. It was also found that each of the four UHD samples (water and NaCl), is characterized by a unique set of absorption bands in the IR regions, the nature of which has yet to be studied.

In order to better understand and identify the changes observed for the HDBS samples a further comprehensive study should be carried out.

Механизм «активации» воды. Фазы воды при комнатных условиях

Т. Яхно¹, В. Яхно^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук (ИПФ РАН), Нижний Новгород 603950, Россия

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского (национальный исследовательский университет), Н. Новгород 603950, Россия

yakhta13@gmail.com (Т.Я.); yakhno@appl.sci-nnov.ru (В.Я.)

Ранее нами была представлена информация о том, что вода любой степени очистки является микродисперсной системой [1]. Дисперсная фаза (ДФ) жидкой воды представлена гидрофильными микрочастицами (в основном микрокристаллами NaCl), покрытыми жидкокристаллической гидратной оболочкой. Размер частиц ДФ, видимых в оптический микроскоп, составляет несколько микрон. ДФ склонна к агрегации (коагуляции) и образует большие ассоциаты (от десятков до сотен микрон в диаметре), плавающие в континуальной воде [1]. Показано, что активация воды любым физическим воздействием сопровождается дезагрегацией ассоциатов и увеличением общей площади межфазной поверхности.

«Дисперсия (или удельная площадь поверхности) - это независимый термодинамический параметр состояния системы, изменение которого вызывает соответствующие изменения в других равновесных свойствах системы. Дисперсия действует как важная особенность системы. Это значение можно сравнить с концентрацией, то есть с количеством поверхности на единицу объема. Таким образом, поверхность выступает как отдельный компонент. В этом случае можно провести аналогию с температурой или давлением. Предварительное рассмотрение показывает, что дисперсия является независимым и полноценным термодинамическим параметром системы. ...Поверхностное натяжение является частной производной любого термодинамического потенциала по отношению к поверхности раздела при постоянных соответствующих параметрах» [2 (с. 23)].

Таким образом, изменение дисперсности среды естественным образом изменяет ряд физико-химических параметров системы (рН, окислительно-восстановительный потенциал, вязкость, электропроводность) [3]. Эффект ранее неоднократно описывался в литературе, но не имел убедительного научного объяснения в рамках классической теории структурирования воды на молекулярном уровне. С этой точки зрения также рассматривается метод многократного возмущения воды с помощью различных гидрофильных поверхностей. На основании портретного сходства физико-химических свойств структурированной пристеночной воды с поливодой, описанной Липпинкоттом и др. [4], авторы полагают, что в комнатных условиях существует только две фазы воды - континуальная и поливода [5].

[1] T. Yakhno, V. Yakhno. A study of structural organization of water and aqueous solutions by means of optical microscopy. Crystals, 9, 52, 2019. <http://www.mdpi.com/2073-4352/9/1/52/pdf> doi:10.3390/cryst9010052A.

[2] Л.П. Борило. Тонкоплёночные неорганические наносистемы. Томск : Томский государственный университет, 2012, 134 с.

[3] Т.А. Яхно, В.Г. Яхно. Исследование роли микродисперсной фазы воды при переходе ее в состояние активации. Актуальные вопросы биологической физики и химии, 5, 1, 43-51, 2020.

[4] E.R. Lippincott, R.R. Stromberg, W.H. Grant, G.L. Cessac. Polywater. Science, 164, 1482-1487, 1969.

[5] T. Yakhno, V. Yakhno. Water as a microdispersed system. Water "activation" mechanism. Water phases at room conditions. Review. To be published in WATER Journal in March, 2022.

Мультиплетная специфика и триплетные кислород-водные ассоциаты как детерминанты автокаталитических redox-процессов

Е.Офицеров¹, А.Курдюков², Ф.Гумеров², И.Дудкин¹, В.Урядов²

1. *Кафедра химии и технологии биомедицинских препаратов. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. Миусская пл., 9. г. Москва, 125047. Россия.*
2. *Кафедра теоретических основ теплотехники; Казанский национальный исследовательский технологический университет. ул. К. Маркса, 68. г. Казань, 420015.*
E-mail: ofitser@mail.ru

Водородная энергетика, процессы окисления (горения), крупнотоннажные промышленные процессы дегидрирования в нефтехимии, например, процесс фирмы “Халкон”, вынуждают авторов при описании механизмов этих химических реакций начинать с процесса, ”, а именно, с брутто-уравнений зарождения цепи, как например, для гремучего газа: $\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}\cdot$, хотя известно, что такая бимолекулярная реакция без участия третьего тела быть не может. Причём такое описание присутствует не в одном какомто издании, а в большинстве хотя смесь водорода и кислорода в отсутствие инициаторов не реагирует, а начавшаяся реакция сильно экзотермична и протекает с чрезвычайно высокой скоростью по цепному механизму. Действительно, попытки провести моделирование прямого взаимодействия $^3\text{O}_2$ с H_2 не привели к локализации переходного состояния. В литературе до сих пор отсутствует информация о предшествующих стадиях образования первичных радикалов, которые могут включать, как будет продемонстрировано в докладе, образование молекулярных комплексов воды и кислорода, кислорода и спиртов, кислорода и OH-групп. В приближении метода DFT с функционалом плотности B3LYP с базисом 6-311++G(d,f,p) показано, что первичными продуктами окисления являются не свободные радикалы, а триплетные комплексы с ВС между $\text{HOO}\cdot$ и радикальной формой субстрата, которые в последующем могут легко диссоциировать на свободные радикалы. Доклад даёт один из вариантов ответа на вопрос: а как на самом деле должна излагаться теория окислительных реакций, какие элементарные акты должны присутствовать в теории? Вода способствует термодинамической стабилизации $\text{HOO}\cdot$. Более того, в случае синглетной рекомбинации алкила и $\text{HOO}\cdot$, то есть в случае образования гидропероксидных производных углеводородов, последующая их окислительная трансформация в условиях горения может протекать при прямом каталитическом участии воды. То, что взаимодействие $^3\text{O}_2$ с радикалами имеет место – нет сомнения, это подтверждается экспериментально. Однако описать такое взаимодействие, используя квантово-химическую парадигму, трудно, так как в расчётах элементарных актов требуется указывать общее мультиплетное состояние, которое в данном случае даёт мультиплетность ($M = 2S + 1$) равную 2, то есть соответствует радикалу. Это является недостатком современной квантовохимической парадигмы. Для обхода данной проблемы прослежено изменение энергетического состояния системы, когда окислительная трансформация происходит опосредовано через молекулу воды. Расчёты осуществлялись с участием синглетного и триплетного кислорода, водного ассоциата и таких реагентов как молекулярный водород, метан, пропан и бутан и т.д. Обсуждены активационные и термодинамические характеристики реакционных систем, однако без учёта *пара*- и *орто*-изомеров воды и кислорода как по магнитному, так и механическому вращательному спинам. Отдельные детали можно посмотреть в [1].

В итоге ещё один парадокс воды: без воды процессы окисления не протекают а избыток воды их полностью подавляет!

[1], А.Курдюков, В.Хайрутдинов, Ф.Гумеров, А.Габитова, В.Урядов, А.Мингалиев и Е.Офицеров. Триплетные кислород-водные ассоциаты, как основные агенты автокаталитических redox-процессов. Квантово-химическое описание первичных элементарных актов горения. Бутлеровские сообщения. Т.52.№10. Стр. 17-27 (2017)

Вода детерминированный хаос или сверхчувствительный приемник?

Дроздов А.В.

Институт аналитического приборостроения Российской академии наук, Санкт-Петербург

E-mail: da@biophys.ru

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

В данной работе предпринята попытка сопоставления результатов получаемых при анализе нелинейных динамических систем с наблюдаемым нами квазипериодическим характером динамики межмолекулярных взаимодействий в воде.

Хаос - отсутствие предсказуемости. Однако, возможно хаос является всего лишь проявлением каких-то взаимодействий, о которых мы ранее просто не задумывались.

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

Аспекты изменения инфракрасного спектра воды в температурном диапазоне 2⁰-60⁰С

Г.М. Зубарева¹, Л.Р. Волкова¹, Н.П. Мсхвילидзе¹

¹ Тверской государственный медицинский университет
170100 г. Тверь, ул. Советская 4

e-mail: gmzubareva@yandex.ru

Вода - это объект, который служит системообразующей основой и изменяет свои структурно-функциональные свойства при воздействии эндо- и экзогенных факторов. Одним из таких факторов является температура. Установлено, что в живых системах изменение температуры вызывает изменения физиологических процессов тканей и органов. Например, при 28⁰С происходит резкое нарушение нормальной сократительной способности предсердий и поперечно-полосатых мышц млекопитающих, при температуре головного мозга человека 26-27⁰С наступает наркоз холодом и прекращается его биоэлектрическая активность и т.д.

Цель работы: провести анализ изменений показателей пропускания инфракрасного спектра тонких слоев воды при температуре 2, 4, 10, 15, 20, 25, 20, 35, 40, 45 и 60⁰С.

Методы исследования. В работе использовался девятизональный инфракрасный спектроанализатор. Область исследования лежит от 3500 см⁻¹ до 960 см⁻¹, объем исследуемого материала 0,02 мл. Цикл измерения не превышает 1-й секунды. Спектрометр регистрирует показатели пропускания ИК-спектра, их дисперсию после их многократного определения в широких диапазонах, в слоях жидкости толщиной 15 мк в кюветы из сплава хлористобромистого и йодисто-бромистого талия. Для исследования влияния температуры проводили измерения бидистиллированной воды (рН = 6,6±0,2; ρ = 17 Мом·см). Обработку полученных данных проводили на базе операционной системы Windows XP в вычислительной среде системы MATLAB 6.5 фирмы Math Works Inc (лицензия № 146229). С помощью многомерного анализа рассчитывались целостные системные критерии Махаланобиса и Бартлетта, позволяющие оценивать соответственно статические и динамические свойства состояния.

Результаты исследования. Для аналитической и графической интерпретации полученных результатов использовали диаграмму рассеяния в системе координат целостных показателей, которая позволила определить степень близости друг к другу полученных результатов и сформировать группы (в качестве эталона при сравнении было выбрано состояние воды при 20⁰С), рис.1. На рисунке отмечается, что температуры 25⁰, 30⁰, 35⁰С (теплокровных объектов) на диаграмме создают сходные состояния воды, что, по-видимому, является важным моментом в реализации процессов жизнедеятельности. Достаточно близкими к данной группе являются показатели, характерные для состояния воды, возникающее при 40⁰С (оптимальная для животных и птиц).

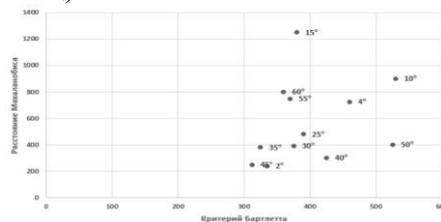


Рис.1. Диаграмма рассеяния с центрами состояний воды при различных температурах.

Температуры 2⁰С и 45⁰С создают сходное состояние водной системы. Эти условия жизнедеятельности *in vivo* являются экстремальными, при этом характер структуризации воды достаточно высок, что позволяет предположить, что не одна структурированность воды определяет ее биологическую активность. Особые области определены для 15⁰С и 10⁰, 50⁰С с высокими целостными критериями. Данные температуры обеспечивают как особые физико-химические свойства воды, так и биологической активности. Таким образом, любая конкретная температура формирует особое целостное состояние воды, которое, вероятно, определяет специфику процессов жизнедеятельности.

Электрические характеристики образцов тяжелой воды, подвергнутых интенсивному механическому воздействию при последовательном разбавлении

Лобышев В.И.

*Физический факультет, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова
Москва 119991. Ленинские горы, д.1, стр. 2
lobyshev@yandex.ru*

Ранее нами бы и следованы комплексные электрические характеристики сильно разбавленных растворов диклофенака и была зарегистрирована немонотонная зависимость высокочастотной электропроводности сильно разбавленных водных растворов диклофенака от концентрации при последовательных сотенных разбавлениях, сопровождающихся активным встряхиванием или потенцированием. Немонотонная зависимость сохраняется при многократном разбавлении растворов по этой технологии, в которых понятие концентрации исходного вещества теряет смысл и можно говорить лишь о паттернах измеряемых параметров от количества итераций разбавления [1]. Аналогичные немонотонные зависимости были обнаружены при измерениях высокочастотной электропроводности образцов воды I-го класса и дистиллированной воды, при готовленных по этой же технологии без добавления каких-либо химических реагентов [2]. В продолжение этих работ проведено исследование импеданса образцов коммерческой D₂O (99,6%), подвергнутых интенсивному механическому воздействию при последовательном разбавлении в диапазоне частот 20 Гц – 10 МГц на прецизионном измерителе импеданса WK 65120B (Wayne Kerr Electronics) с использованием ячейки коаксиального типа с термостатирующей рубашкой. Температуру 25⁰С поддерживали водным термостатом с точностью 0,1⁰С. Во флаконы объемом 20 мл заливали 10 мл D₂O, завинчивали крышкой и подвергали ударному механическому воздействию (потенцированию), приводящего к быстрому турбулентному перемешиванию, в течение 20 с. Из этого образца отбирали 0,1 мл, помещали в следующий флакон с добавлением 9,9 мл D₂O, завинчивали крышкой и так же потенцировали. Эту процедуру повторяли многократно и получили ряд N раз (N=15) потенцированных образцов в закрытых флаконах, хранившихся в закрытой картонной коробке в комнатных условиях. Как и в других случаях, в образцах с D₂O на частоте 100 кГц наблюдали немонотонную зависимость электропроводности от числа итераций разбавления, значительно превышающую погрешность измерений. Паттерны двух рядов приготовленных параллельно образцов характеризуются высокой степенью корреляции. Электропроводность образцов эволюционирует в течение длительного времени хранения образцов с увеличением средней электропроводности и сохранением формы паттерна. В образцах с D₂O разброс точек оказался значительно меньше, чем в обычной воде. Как и в обычной воде, диэлектрическая проницаемость во всех образцах на частоте 100 кГц остается практически постоянной (с точностью 0.2%) и релаксационных процессов и инкремента диэлектрической проницаемости в растворах не наблюдается. При интенсивном механическом воздействии на водные растворы в них появляются нанопузырьки и образуются активные формы кислорода [3]. Известно, что D₂O характеризуется повышенной вязкостью и увеличенным временем жизни синглетного кислорода. Для моделирования повышенной вязкости был приготовлен водный раствор 8%-ного глицерина и были приготовлены ряды потенцированных растворов глицерина и воды по той же технологии. В растворах глицерина, как и в D₂O, наблюдается немонотонная зависимость электропроводности от числа итераций разбавления, а разброс значений электропроводности оказался также значительно меньше, чем в воде, использованной для приготовления раствора глицерина.

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

[2] 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*, 29, 98–101, (2021).

[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).

Опосредованная регуляция выработки АФК нейтрофилами в результате действия сверхслабого магнитного поля в присутствии высокоразведенных образцов

В. Новиков¹, Е. Яблокова¹

*1- Институт биофизики клетки РАН (ФГБУН ПНЦБИ РАН),
142290 Пущино, Московская область, Россия*

docmag@mail.ru

Одной из моделей, чувствительных к изменению параметров приложенных магнитных полей, является респираторный взрыв нейтрофилов [1]. Используя метод люминол-усиленной клеточной хемилюминесценции, мы показали влияние слабых и очень слабых комбинированных коллинеарных магнитных полей (КМП) со статическими и переменными составляющими порядка микро- и нанотесл непосредственно на суспензии нейтрофилов и, косвенно, через водные растворы [2].

Воздействие предварительно обработанного КМП (с параметрами ПМП 60 мкТл и ПеМП 100 нТл 12,6 Гц) образца воды, впоследствии добавленного к суспензии нейтрофилов, увеличивала продукцию активных форм кислорода (АФК) приблизительно на 70% [2]. Это свойство воды сохранялось после серии разбавлений с механической обработкой (т.е. приготовления сверхвысоких разведений – СВР), но исчезало в «магнитном вакууме» или если из технологии исключалось механическое воздействие [2]. Это означает, что магнитное поле с определенными параметрами играет роль контролирующего фактора, определяющего активность водного образца.

Мы обратили внимание, что результат обработки КМП в определенной мере мог бы зависеть не только от параметров поля, но и от того, как проводились эти опыты (то есть от того, какие типы образцов подвергались такой обработке КМП одновременно, в пределах рабочей зоны экспериментальной установки). В этой связи мы решили поставить специальные эксперименты, чтобы подтвердить это или опровергнуть.

На ряде объектов (СВР АТ к ИФНг, СВР ФМА, вода) были получены предварительные данные, которые выглядят вполне логично в рамках концепции «дистантных» взаимодействий между образцами. Так при увеличении времени совместной инкубации выраженность дистантного эффекта увеличивается, а при увеличении расстояния между донором и акцептором – уменьшается. Например, при инкубации образцов СВР АТ к ИФНг в упор к раствору ИФНг (10 нг/мл) способность последнего увеличивать выработку АФК нейтрофилами возрастает до 270 и 356% при 20 и 60 минутной инкубации, соответственно. Но при увеличении расстояния между донором и акцептором до 10 см способность раствора акцептора (ИФНг 10 нг/мл) усиливать выработку АФК нейтрофилами также увеличивается, но заметно менее выражено, до 148 и 175%, соответственно для 20 и 60 минутной инкубации. Инкубация проводилась при максимально одинаковых условиях включая параметры магнитного поля. В связи с этим мы проанализировали сам сценарий этих экспериментов более подробно на предмет возможных улучшений и исключения факторов, потенциально влияющих на результат. Если в предыдущих опытах растворители для образцов донора и акцептора были разные, то в последующих исследованиях мы использовали 0.5% водно-спиртовой раствор в качестве растворителя. Так, в эксперименте с ВР ФМА (условный «донор»), полученными методом серийных разведений на водно-спиртовом растворе, в качестве условного «акцептора» использовали идентичный по химическому составу 0,5% водно-спиртовой раствор. При контакте в упор кювет системы донор-акцептор в условиях КМП выявлены значительные изменения активности обоих образцов, приблизительно 2х кратная активация водно-спиртового раствора и ВР ФМА. Найден фактор, нивелирующий этот эффект (дополнительное электромагнитное экранирование).

Полученные результаты в целом подтверждают перспективность исследований дистантного эффекта и, без сомнения, требуют дальнейшего детального изучения с физической точки зрения.

[1] V.V. Novikov, E.V. Yablokova and E.E. Fesenko. The effect of a “zero” magnetic field on the production of reactive oxygen species in neutrophils." Biophysics 63.3, 365-368 (2018)

[2] V.V. Novikov, E.V. Yablokova and E.E. Fesenko, The Role of Water in the Effect of Weak Combined Magnetic Fields on Production of Reactive Oxygen Species (ROS) by Neutrophils, Applied Sciences, 10, 3326, (2020).

Потенциал практического внедрения высоко разбавленных растворов в технике

А.А. Харчевский

МИРЭА - Российский технологический университет

89168766306@mail.ru

Технология механической активации применяется для изменения химической активности и структурных свойств материалов в различных агрегатных состояниях. В её основе лежит непосредственное силовое воздействие на молекулярные образования, вызывающее необратимые изменения свойств и состава с запуском процесса самоактивации с выделением внутренней энергии. С механоактивацией схоже приготовление лекарственных препаратов, условно называемых релиз -активными, и получаемых путем сочетания двух процессов: многократного разведения исходной субстанции и внешнего воздействия в виде механического встряхивания. Без последнего процесса активные препараты получить невозможно. Нерастворимые лекарственные субстанции тритурируют – растирают с нейтральным носителем и дальнейшим разведением полученных порошков. Отличительной чертой данных препаратов является их способность влиять на молекулы исходной субстанции в организме.

Одно из первых физико -химических исследований сверхвысоких разведений (СВР) , целью которого было показать их практическую применимость не только в медицине, но и в технике, было представлено в работе [1]. Чтобы выяснять возможность регуляторного влияния СВР на электрохимические реакции, был применен метод инверсионной вольтамперометрии нитрата ртути. Было показано, что исключительно в присутствии СВР формы нитрата ртути, детектировалось значимое (более чем на 20%) изменение параметров электрохимической реакции. Представленные изменения параметров носили специфический характер (при добавлении СВР форм других веществ эффекта не наблюдалось). В работе [2] анализировали структурированность воды в водных растворах CsCl, KBr, KI и CaCl₂. Каждый раствор готовился с использованием СВР этой же соли, СВР других указанных солей или аналогичным образом приготовленного СВР воды. Было обнаружено, что у растворов солей, приготовленных на СВР растворах этих же солей, содержащих ионы с сильно выраженной «+» гидратацией, проявляется эффект усиления структурированности, а у растворов, содержащих ионы с сильно выраженной «-» гидратацией, проявляется эффект ослабления структурированности воды (по сравнению с остальными растворами). Для растворов, не содержащих ионов с сильно выраженной гидратацией, подобных отличий не обнаружено. Вероятно, СВР соли оказывает специфическое влияние на структурные характеристики растворов именно этой же соли в том случае, если она содержит хотя бы один тип ионов с сильно выраженной «+» или «-» гидратацией. Влияние гидратных оболочек на межмолекулярные взаимодействия хорошо известно. Таким образом, изменение структурных связей в водных растворах, которое наблюдается при добавлении к веществам их СВР форм, может повлиять на эффективность протекающих химических реакций. Существуют также данные о применении технологии СВР (вещество в СВР форме добавляли к материалам в виде модификатора) при синтезе высокотемпературных пьезоэлектриков на основе Bi₃TiNbO₉ [3] и сверхпроводников и её влиянии на их электрофизические свойства. Можно заключить, что существует потенциал для изучения влияния технологии СВР на структурирование и свойства различных материалов, таких как : вяжущие порошки цемента, углеводородное сырьё и полимеры. Таким образом, данные физико-химических исследований доказывают, что технология СВР является перспективной не только в медицине, но и в технике для модификации свойств существующих и/или создания материалов с новыми свойствами.

[1] С.И. Петров и соавт., Потенцированные растворы: влияние на сигнал ртути (II) в инверсионной вольтамперометрии, Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 6-9, (2003).

[2] N.V. Penkov, Peculiarities of the perturbation of water structure by ions with various hydration in concentrated solutions of CaCl₂, CsCl, KBr, and KI, Physics of Wave Phenomena, 27, 128-134, (2019).

[3] A.I. Spitsin et al., Piezoelectric and dielectric properties of Bi₃TiNbO₉ prepared by hot pressing from powders activated using the serial dilution method, Scientific Reports, 10, 1-13, (2020).

Изменение суммарной антиоксидантной активности и окислительно-восстановительного потенциала водных растворов

М.Л. Калайда, М.Э. Гордеева

ФГБОУ ВО «КГЭУ», г.Казань, ул.Красносельская, д.51, 420066

gordeeva.me@kgeu.ru

Вода является самым активно изучаемым объектом исследования и основным сырьём во многих производственных процессах, включая фармацевтическое производство. Проведён ряд исследований [1-4], посвящённых изменению физико-химических свойств водных растворов, которые подвергались внешнему воздействию (встряхиванию, последовательному разведению или их комбинации). Было высказано предположение, что в таких водных растворах появляется возможность перехода молекул кислорода из триплетного в синглетное состояние, что может свидетельствовать о снятии или обходе спинового (квантового) запрета [4,5].

В связи с появлением новых методов анализа водных растворов: оценки суммарной антиоксидантной активности (САОА), окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) было проведено изучение экспериментальных образцов воды. Образцы были предоставлены ООО «НПФ «Материя Медика Холдинг». Изменение САОА и ОВП водных образцов, представляющих из себя высокие разведения (ВР) антител к мозгоспецифическому белку S-100 (исходные антитела подвергались внешнему физическому воздействию, уровень снижения концентрации около 10^{24} раз), оценивались по трем сериям промеров при шестикратной повторности образцов. В качестве контроля использовалась вода, прошедшая аналогичную процедуру изготовления высокого разведения (т.е. контроль изготовления) и вода, использованная в качестве растворителя. Определение САОА водных растворов проводилось кулонометрическим методом, ОВП – ионометрическим.

По показателям САОА и ОВП водный раствор с высоким разведением антител к белку S-100 характеризовался: САОА - 8,97 мг*рут./дм³, ОВП - +96,9 мВ, в то время как для контроля изготовления и воды-растворителя эти значения составили соответственно – 16,4 и 10,78 мг*рут./дм³, ОВП- +105,7 мВ и +88,95 мВ.

Статистически значимые отличия по ОВП обнаружены между ВР антител к белку S100 и контролем изготовления, а также водой очищенной. По САОА наблюдалось отличие между ВР антител к белку S100 и контролем изготовления. Статистически значимыми считали отличия при p -value <0,05. Исследованные образцы имеют окислительные свойства [6] и более близки к дистиллированной воде, чем к природным водам Среднего Поволжья. Представленные образцы вод могут характеризоваться как обладающие большей способностью тормозить процессы радикального окисления органических и высокомолекулярных соединений по сравнению с природными водами [7].

Таким образом, внешнее физическое воздействие влияет на физико-химические свойства растворов.

[1] M.O. Kokornaczyk, S. Wurtenberger and S. Baumgatter, Impact of succussion on pharmaceutical preparations analyzed by means of patterns from evaporated droplets. Nature, 10, 570, (2020).

[2] И.С. Рыжкина, Л.И. Мургазина, 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] O. Yablonskaya, E. Buravleva, K. Novikov and V. Voeikov, Peculiarities of the physicochemical properties of hydrated C60 fullerene solutions in a wide range of dilutions, Frontiers in Physics, 9, 627265, (2021).

[4] 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).

[5] S.V. Gudkov, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, I.A. Shcherbakov, Vibration-vortex mechanism of radical-reaction activation in an aqueous solution: physical analogies, Physics of Wave Phenomena, 29, 108-113, (2021).

[6] M.E. Gordeeva, M.L.Kalayda Using Redox potential in water quality assessment of energy facilities, IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 288, 012039, (2019)

[7] M.L.Kalayda, M.E. Gordeeva Cluster characteristic of water used by energy facilities by total antioxidant activity IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 1089, 012043, (2021).

Влияние окружающих растворов электролитов на физико-химические свойства воды

Стась И.Е., Шабалина А.В.

Алтайский государственный университет, Барнаул, пр. Ленина, 61
irinastas@gmail.com

Вода обладает сложно организованной структурой, способной к переорганизации под влиянием различных внешних воздействий, что проявляется в изменении ее физико-химических свойств. Подобные изменения развиваются во времени и могут сохраняться на протяжении длительного времени. Причем изменение структуры воды может происходить не только под воздействием физических полей (магнитного, электромагнитного), но и при контакте с растворами веществ (в том числе и сверхвысоких разбавлений) как неорганической, так и органической природы, что было показано в [1,2,3].

В данной работе и изучено влияние растворов Na_2SO_4 и NaCl различной концентрации (0.0001 - 1.0 М) на удельную электропроводность (κ), рН, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и поверхностное натяжение деионизованной воды ($\kappa = 0.63$ мкСм/см, ОВП = 355 мВ, рН = 6.48). При хранении воды в течение нескольких дней ее электропроводность постепенно возрастала до установления стационарного значения, не изменявшегося на протяжении двух – трех недель.

Для работы и использовали стеклянные флаконы Grafenroda ($V=40$ мл), т.к. в них наблюдалось меньшее возрастание κ воды при хранении, чем в полипропиленовых (п/п) пробирках. Однако и в стеклянных флаконах стационарное значение κ воды более чем в два раза превышало исходное значение и составило 1.3 – 1.6 мкСм/см. После установления стационарного значения κ герметично закрытые флаконы с 15 мл воды помещали в п/п банки Kartell ($V=250$ мл), заполненные 150 мл растворов солей различной концентрации (10^{-4} , 10^{-1} , 0.1 и 1.0 М), так что вода была полностью окружена раствором соли, после чего п/п банки закрывали крышками. Таким образом, исследуемая вода и растворы солей не контактировали друг с другом напрямую, т.к. между ними находилась стенка стеклянного флакона. Периодически стеклянные флаконы извлекали из банок и, не переливая воду из флакона, измеряли ее κ (при температуре 24 – 27 $^{\circ}\text{C}$ на кондуктометре КП-150МИ, позволяющем автоматически приводить значения κ к 25 $^{\circ}\text{C}$). Проводили по 6 параллельных экспериментов.

Установлено, что κ воды, окруженной растворами Na_2SO_4 и NaCl , постепенно возрастает в течение 2-х недель, достигая предельного значения, зависящего от природы соли и ее концентрации. Эффект в большей степени выражен для NaCl . Среднее значение κ воды в результате контакта через стенку флакона с растворами NaCl возрастало до 10.9 мкСм/см (0.0001 М раствор), а в 1.0 М растворе – до 33.0 мкСм/см. В растворах Na_2SO_4 эти значения составляли 7.10 и 19.4 мкСм/см, соответственно. После извлечения флаконов из растворов солей κ воды не только не возвращалась к исходным значениям, но продолжала заметно увеличиваться в течение недели. Так для 0.0001 М раствора Na_2SO_4 κ возрастала до 11.4 мкСм/см. После установления стационарного значения κ проводили измерение ОВП, рН и поверхностного натяжения воды. Наблюдалось значительное снижение рН – до 6.00 – 6.10 или 6.22 – 6.27 - в воде, окруженной NaCl или Na_2SO_4 , соответственно, в зависимости от концентрации соли. ОВП при этом возрастал – максимально на 27 мВ и 46 мВ в случае окружения NaCl и Na_2SO_4 , соответственно. Показано также некоторое снижение поверхностного натяжения воды (3-4%).

Таким образом, вода способна изменять свои физико-химические свойства под влиянием окружающих растворов, и эти изменения сохраняются в течении длительного времени.

[1] V. Elia, L. A. Marrari and E. Napoli, Aqueous nanostructures in water induced by electromagnetic fields emitted by EDS, J Therm Anal Calorim, 107, 843-851, (2012).

[2] N. Penkov and N. Penkova, Analysis of Emission Infrared Spectra of Protein Solutions in Low Concentrations, Frontiers in Physics, 8, 611, (2020).

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

Мультицентровое лабораторное исследование высокоразбавленных водных растворов NaCl методом хемилюминесценции

В. Иванов¹

*1- Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН (ФГБУН ИТЭБ РАН),
142290 Пущино, Московская область, Россия*

iwe88@rambler.ru

Ранее было показано, что ряд активных форм кислорода, в том числе пероксид водорода, супероксидный радикал, синглетный кислород и другие образуются под действием вибрационного воздействия в водных растворах [1]. Кроме того, есть данные, свидетельствующие о том, что высокоразбавленные водные растворы (ВРВР), полученные путем последовательного разбавления в сочетании с внешней вибрационной механической обработкой, способны оказывать бесконтактное воздействие на водные растворы [2]. В настоящем исследовании мы решили оценить, может ли такое бесконтактное воздействие ВРВР приводить к изменению в содержании АФК в растворах-сенсорах.

С целью проверки данной гипотезы с использованием метода люминол-зависимой хемилюминесценции было проведено исследование одновременно в лабораториях 5 различных научных институтов по одному протоколу с использованием одних и тех же реактивов и образцов. В лаборатории был поставлен водный раствор NaCl (AppliChem, 10 мкг/мл) в качестве анализируемого сенсорного раствора, и в качестве эффекторных растворов - ВРВР NaCl (последовательное разведение NaCl с исходной концентрацией 10 мкг/мл в 10^{24} раз в воде I класса с интенсивным вибрационным воздействием на промежуточных этапах), а также контрольные образцы воды очищенной и воды, подвергнутой аналогичной процедуре разведения с вибрационным воздействием (ВРВР воды). Все образцы поставлялись в лаборатории в зашифрованном виде. Для устранения возможного влияния внешних факторов образцы-эффекторы были дополнительно разделены на шесть зашифрованных подгрупп для обеспечения равномерного тестирования разных образцов в течение дня. Растворы-сенсоры поставлялись в абсолютно идентичных флаконах, и конкретный флакон сенсора для тестирования выбирался исследователем случайным образом из всех поставленных для исследования. Закрытые флаконы образцов-сенсоров инкубировались в течение одного часа внутри флаконов с образцами-эффекторами, после чего в каждой из лабораторий на хемилюминометрах одного типа (Lum-1200, «ДИСофт» Россия) проводилась оценка интенсивности хемилюминесценции данных образцов-сенсоров, индуцированной окислением люминола в присутствии пероксидазы хрена. По изменению показателя светосуммы (площади под кривой) хемилюминесценции за 10 минут была проведена оценка свойств раствора-сенсора NaCl. Суммарно было проанализировано 1440 индивидуальных кривых хемилюминесценции. Результаты одной из лабораторий были исключены из анализа, т.к. все детектируемые значения были на порядок выше, чем в других лабораториях, что, по-видимому, связано с особенностями калибровки прибора. Для каждой кривой применена процедура нивелирования задержки внесения пероксидазы в пробу, а также определены временные границы расчета светосуммы под кривой хемилюминесценции. Для сравнения образцов на основе их хемилюминесценции производился подсчет площади под кривой зависимости интенсивности люминесценции от времени по методу трапеции для всех повторов с определением разброса значений. Полученные значения сравнивали попарно z-тестом с поправкой на множественность Холма.

В результате показано, что интенсивность хемилюминесценции образца-сенсора (раствора NaCl), окруженного ВРВР NaCl статистически значимо ($p < 0,001$) снижалась относительно образца-сенсора, окруженного контролями на 6,5% (vs вода) и 16,0% (vs ВРВР воды).

Таким образом, в результате мультицентрового исследования была подтверждена способность ВРВР, полученных с использованием технологии интенсивного вибрационного воздействия, оказывать бесконтактное воздействие. Данный феномен является важным с точки зрения понимания физических свойств ВРВР и требует проведения дальнейших исследований.

[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, (2020)

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

Квантовохимические расчеты как источник информации о локальной организации и энергетике нанофрагментов водных растворов

Ю.В. Новаковская

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Москва, 119991

jvnovskovskaya@gmail.com

Экспериментальные методы изучения структурных особенностей растворов дают усредненную информацию об объекте. При изучении конденсированного образца даже микронных размеров неизбежно получение интегрального сигнала от всех нанообластей, содержащих искомый элемент, например, сольватированный молекулами воды ион или иную постороннюю частицу, причем дополнительные сложности вносят тепловое движение молекул и отсутствие дальнего порядка в их расположении. Даже в водных растворах, где благодаря сетке водородных связей существует ближний порядок в расположении молекул, характеристическое время реорганизации этой сетки составляет менее 1 пс. С учетом того, что сосуществовать даже в микрообъеме могут локальные фрагменты различной конфигурации, а их изменения происходят со случайным сдвигом по фазе между собой, отклик такого микрообъема можно интерпретировать лишь как усредненный результат. Любая интегральная величина может быть получена для весьма различных исходных наборов данных, что в случае растворов отвечает сочетанию разных локальных фрагментов в различных пропорциях. Но особенности реализации большинства процессов в растворах, в частности, миграции растворенных частиц, их адсорбции на заряженных или нейтральных поверхностях, их координации фрагментами макромолекул, включая связывание в различных трансмембранных каналах и перемещение по ним, определены локальными особенностями систем, в частности, сходством координационной сферы иона в объеме раствора и вблизи указанной поверхности или фрагмента белка. И если строение, например, поверхности электрода, как и аминокислотная последовательность макромолекулы могут быть определены экспериментально, то судить о вариантах локальных гидратных структур иона или иной частицы в растворе на основании извлекаемых из эксперимента усредненных или интегральных данных можно лишь очень приблизительно.

Заполнить соответствующий пробел позволяют неэмпирические расчеты при наличии репрезентативного набора систем, моделирующих искомый объект. Иллюстраций возможностей такого подхода могут служить результаты, полученные нами при изучении гидратированных ионов натрия и хлора. Стационарные квантовохимические расчеты, нацеленные на определение возможных устойчивых конфигураций кластеров $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})_n$, имитирующих гидратные структуры ионов натрия и хлора в водном растворе, были выполнены для аквакомплексов, содержащих до 55 молекул воды. Для оценки энергетической предпочтительности этих систем и оптимальности расположения и взаимной ориентации составляющих их молекул были дополнительно проведены молекулярно-динамические расчеты ряда кластеров в приближении Борна-Оппенгеймера. В результате были идентифицированы гидратные структуры объемного и поверхностного типа, причем в зависимости от природы сольватируемого иона (натрия или хлора) их особенности различны. С увеличением числа молекул в сольватной оболочке иона изменяется относительная устойчивость этих гидратных структур и характерное координационное число иона. Дополнительные возможности, предоставляемые неэмпирическими расчетами и недоступные при экспериментальном изучении аквакомплексов даже в газовой фазе, – это информация о распределении электронной плотности и моделирование отдельных фрагментов большой системы, что в совокупности дает возможность строить более корректную физическую модель для оценки энергетических характеристик. В случае гидратных комплексов ионов натрия и хлора это позволило получить и теоретически обосновать функциональные зависимости энергии гидратации ионов от концентрации раствора (числа сольватирующих молекул воды).

Работа выполнена при поддержке Центра лазерной технологии и материаловедения.

Спектральные свойства редких случайных графов

Сергей Нечаев^{1,2}

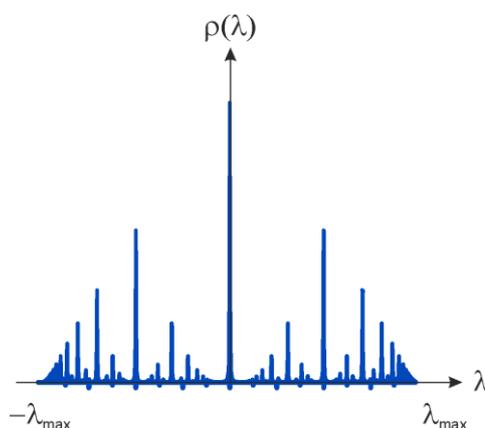
1- Interdisciplinary Scientific Center Poncelet (CNRS IRL 2615, Moscow, Russia)

2- Физический Институт им. П.Н. Лебедева РАН (Москва, Россия)

sergei.nechaev@gmail.com

Одиночные редкие события плохо поддаются статистическому анализу, поскольку каждая случайная реализация события уникальна. Если же мы наблюдаем необычные статистически воспроизводимые закономерности, то возникает желание объяснить их некоторой специально организованной структурой исследуемого объекта.

Спектры поглощения растворов редких случайных макромолекулярных кластеров демонстрируют вполне регулярную, устойчивую иерархическую структуру, которую легко можно принять за проявление специальной внутренней организации исследуемых кластеров при изучении вещества, присутствующего в среде в области сверхнизких концентраций. Пример спектральной плотности некоторой единичной реализации сильно разреженной матрицы смежности графа приведен на Рис. 1. Если взять другую произвольную матрицу смежности, отвечающую совершенно другой топологической конфигурации связанных между собой единичных элементов, получится точно такая же иерархическая структура спектра поглощения [1].



На самом деле наблюдаемые статистические закономерности с весьма причудливым регулярным и иерархическим поведением обусловлены проявлением теоретико-числовой структуры редких случайных событий и не требуют привлечения неконтролируемых физических соображений для их объяснения [2,3]. Любой ансамбль случайно связанных элементов в достаточном малом количестве, находящийся в большом объеме низкомолекулярного растворителя, даст повторяющийся четкий сигнал, изображенный на Рис. 1. С уменьшением концентрации элементов максимумы будут постепенно становиться ниже, но их положение и иерархическая структура останутся неизменными. В конце концов в чистом растворе останется один центральный пик, который отвечает мономолекулярной среде

[1] V. Avetisov, P. Kravivsky, S. Nechaev, Native ultrametricity of sparse random ensembles, J. Phys. A: Math. Theor., 49, 035101 (2016)

[2] S. Nechaev, K. Polovnikov, Rare-event statistics and modular invariance, Sov. Phys. Usp. 61, 99 (2018).

[3] S.K. Nechaev, Non-Euclidean geometry in nature, in "Order, Disorder and Criticality", (ed. Y. Holovatch), WSPC (2018)

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

Воздействие классических полей на квантовые системы в рамках соотношения неопределенностей Шрёдингера-Робертсона

Г.А. Ляхов¹, В.И. Манько², И.А. Щербаков¹

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
2- Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН. Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, 53

e-mail: mankovi@lebedev.ru

Квантовая и классическая теория демонстрируют сильное взаимное влияние, в их предсказаниях обнаруживаются содержательные физические аналогии и связи. Яркий пример дает теория переноса электронного возбуждения молекул Фёрстера-Декстера-Галанина (FRET) [1 - 3]. В этой теории формулы, полученные в первом порядке квантовой теории возмущений и при классическом рассмотрении, в точности совпадают. Другой пример - эффект Казимира [4]. Его первое экспериментальное наблюдение в динамическом варианте [5] оказалось возможным с использованием макроскопического механического воздействия: классическая динамика приводит здесь к рождению фотонов.

В развитие связи двух фундаментальных физических подходов мы считаем целесообразным включить «квантовое вмешательство» в кинетику радикальных реакций, реализующих, например, генерацию пероксида водорода. Речь идет об использовании эффектов, предсказываемых обобщенным в [6, 7] принципом неопределенности Гейзенберга для увеличения населенности синглетного состояния ¹O₂ кислорода при механическом воздействии на водный раствор.

Эти новые эффекты описывает теория [8, 9]. Они возникают в коррелированных когерентных состояниях фотонов. Суть явления демонстрирует гамильтониан с переменной частотой:

$$\hat{H} = (\hat{p}^2/2m) + (m/2)\omega^2(t)(\hat{x})^2. \quad (1)$$

Решение соответствующего гамильтониану (1) уравнения Шрёдингера:

$$\psi(x, t) = \left(1/\sqrt[4]{\pi}\sqrt{\varepsilon(t)}\right) \exp\{i\varepsilon(t)x^2/2\varepsilon(t)\}, \quad \varepsilon(t) - \text{комплексная нормированная координата}. \quad (2)$$

Шрёдингеровское обобщение для нестационарного гамильтониана (1), во-первых, увеличивает эффективное значение постоянной Планка:

$$(\delta x)^2 \delta p^2 \geq \hbar^2/4(1 - r^2). \quad (3)$$

Здесь $r < 1$ – коэффициент корреляции координаты и импульса.

Во-вторых, из (1)–(3) следует, что в любом состоянии осциллятора существует разброс $(\delta p)^2$ по импульсам и, значит, по кинетическим энергиям. Если этот разброс велик (при $r \rightarrow 1$), реализуются высокоэнергетические флуктуации, возможно, изменяющие бальцовское распределение по температуре $m k_B T \sim (\delta p)^2$.

Отметим, что в растворах под воздействием нестационарных вибраций могут возбуждаться течения и вихри, управляемые уравнениями того же осцилляторного типа, что и в задаче (1)–(3).

[1] T. Forster, Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluorescens, Ann.der Physik, **437**(1-2), 55-75 (1948).

[2] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids, J. Chem. Phys. **21**(5), 836-850 (1953).

[3] М.Д. Галанин, Тушение флуоресценции растворов поглощающими веществами, ЖЭТФ, **21**(2), 126-132 (1951).

[4] H. B. G. Casimir, D. Polder, The Influence of Retardation on the London-van der Waals Forces, Phys. Rev. **73** (4), 360–372 (1948).

[5] C. M. Wilson, G. Johansson, A. Pourkabirian, M. Simoen, J. R. Johansson, T. Duty, F. Nori, P. Delsing, Observation of the dynamical Casimir effect in a superconducting circuit, Nature, **479**, 376 - 379 (2011).

[6] H.P. Robertson, The Uncertainty Principle, Phys. Rev. **34** (1), 163–64 (1929).

[7] E. Schrödinger, Zum Heisenbergschen Unschärfepinzipp, Sitzungsberichte Preuss. Akad. Wissen. Phys.-math. Klasse, **14**: 296–303 (1930).

[8] V.V. Dodonov, E.V. Kurmyshev, V.I. Man'ko, Generalized uncertainty relation and correlated coherent states, Phys. Lett. A **79** (2-3), 150-152 (1980).

[9] V.N. Chernega, Purity-dependent Uncertainty Relations and a Possible Enhancement of the Quantum Tunneling Phenomenon, J. Russ. Laser Res., **34**(2), 168 – 174 (2013).

Физические механизмы активации радикальных реакций в водных растворах под механическим и магнитным воздействием – проблема синглетного кислорода

Г.А. Ляхов¹, В.И. Манько², Н.В. Суязов¹, М.А. Шерменева¹, И.А. Щербаков¹

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
2- Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Россия, 119991 Москва, Ленинский проспект, 53

e-mail: gen.lyakhov@gmail.com

Анализируемый пример - генерация в воде пероксида водорода. Молекулы H_2O_2 биологически активны. Они «гидрофильней» H_2O (на 2 акцептора водородной связи больше) и, следовательно, кластеризуемы. Последние эксперименты проведены с насыщением раствора кислородом в поле вибраций [1] и в магнитном поле [2]. Ключевой пункт принятой нами кинетической схемы реакций [3] связан со спиновым запретом реакций: супероксид O_2^{\bullet} образуется присоединением электрона только к синглетному кислороду $^1\text{O}_2$ с нулевым спином, но не к триплетному $^3\text{O}_2$ в основном, сильно заселенном состоянии.

Выведена общая система термо-, гидродинамических и квантовых уравнений, описывающих эксперименты по генерации H_2O_2 в водном растворе под внешними нестационарными воздействиями. Ее анализ выделил следующие механизмы преодоления спинового запрета:

(i) для магнитного воздействия решение этой задачи известно [4] - магнитное поле расщепляет основной триплетный уровень на три подуровня, средний из них имеет спин, равный нулю;
(ii) вибрационное воздействие вызывает движение раствора, в замкнутом объеме преимущественно вихревое; увлекаемые течениями, в том числе турбулентными, молекулы O_2 с большим магнитным диполем сами создают магнитное поле, «внешнее» для ближайших молекул O_2 [5];

(iii) столкновения молекул за время проведения экспериментов [1, 2] устанавливают равновесное больцмановское распределение по энергиям; заселенность синглетного уровня может оставаться очень малой, однако, и значения концентрации генерируемого H_2O_2 в [1, 2] невысоки, ≤ 10 нмоль;
(iv) вклад в покрытие большого синглет-триплетного дефекта энергии (0.98 эВ (11300 К)) может внести кавитация; локальный больцмановский фактор сильно изменяется - при акустической (сотни Гц) кавитации – давление и температура могут возрасти на несколько порядков.

В это перечисление входят и два новых квантовых эффекта:

(v) динамический эффект Казимира, открытый с использованием механического воздействия [6], и что важно для нашей задачи, имеющий гидродинамический аналог [7];

(vi) эффекты сильной частотной модуляции, предсказанные для коррелированных когерентных состояний фотонов [8]; математически они близки классическим вибрациям; развитие этой связи в задаче со спиновыми магнитными диполями – это новая интересная задача.

[1] 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, *Int. J. Mol. Sci.* **21**, 8033 (2020).

[2] R. M. Sarimov, A. V. Simakin, T. A. Matveeva, S. V. Gudkov, G. A. Lyakhov, V. I. Pustovoy, A. V. Troitskii, and I. A. Scherbakov, Influence of Magnetic Fields with Induction of 7T on Physical and Chemical Properties of Aqueous NaCl Solutions, *Appl. Sci.* **11**, 11466 (2021).

[3] V. I. Bruskov, Zh. K. Masalimov, and A. V. Chernikov, Heat-induced formation of reactive oxygen species by reduction of dissolve air oxigen, *Dokl. Akad.Nauk.* **381** (2), 262–264 (2001).

[4] A.L. Buchachenko, R. Z. Sagdeev, K.M. Salikhov, *Magnetic and Spin Effects in Chemical Reactions* (Nauka, Novosibirsk), гл. 1-3 (1978).

[5] S.V. Gudkov, G.A. Lyakhov, V.I. Pustovoy, and I.A. Shcherbakov, Vibration–Vortex Mechanism of Radical-Reaction Activation in an Aqueous Solution: Physical Analogies, *Phys. Wave Phen.* **29**(2), 108–113 (2021).

[6] C. M. Wilson, G. Johansson, A. Pourkabirian, M. Simoen, J. R. Johansson, T. Duty, F. Nori, P. Delsing, Observation of the dynamical Casimir effect in a superconducting circuit, *Nature*, **479**, 376 - 379 (2011).

[7] A.S. Laraza, B. Denardo, An acoustic Casimir effect, *Phys. Lett. A.* **248** (2-4): 151 - 155 (1998).

[8] V.V. Dodonov, E.V. Kurmyshev, V.I. Man'ko, Generalized uncertainty relation and correlated coherent states, *Phys. Lett. A* **79** (2-3), 150-152 (1980).

Об условности понятия гидрофильности и гидрофобности поверхности глинистых материалов

А.Г. Калиничев¹

1- Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 – IMT Atlantique, Université de Nantes, CNRS/IN2P3), Nantes, France

kalinich@subatech.in2p3.fr

Глинистые минералы – слоистые силикаты, структура которых обычно состоит из трех под - слоев: одного слоя октаэдрически координированных гидроксидов двух- или трех- валентных металлов, зажатого с обеих сторон двумя слоями кремний-кислородных тетраэдров. Тетраэдры SiO_4 на поверхности организованы в шестичленные кольца, которые имеют симметрию, близкую к гексагональной. Огромное разнообразие состава и свойств таких слоистых силикатов связано с широкими возможностями так называемых *изоморфных замещений*, как в октаэдрических, так и в тетраэдрических подслоях, что приводит к образованию постоянного отрицательного заряда на кристаллической структуре, который компенсируется наличием дополнительных катионов в межслоевом пространстве и на поверхности таких материалов. Многие из них легко гидратируются и способны набухать в присутствии воды, что является одним из наиболее важных свойств глин для самых разных технологических приложений.

Поскольку большинство глинистых материалов легко притягивают воду в довольно больших количествах, они обычно считаются гидрофильными (рис.1). Исключение составляют кристаллические структуры, в которых изоморфные замещения совершенно отсутствуют (например, тальк, пиррофиллит), и нейтральные незаряженные поверхности которых проявляют явно выраженные гидрофобные свойства.

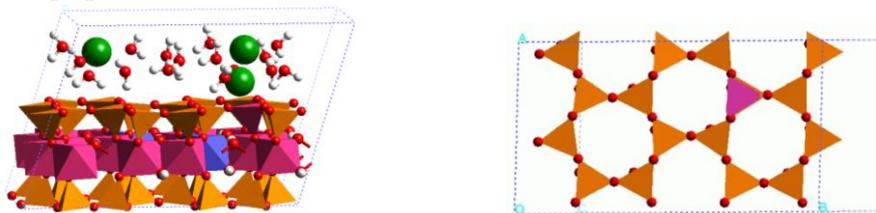


Рис.1. Модель кристалла набухающей глины (монтмориллонита) с ионами Na^+ и молекулами H_2O на поверхности. Справа показан вид сверху на силиксовую поверхность кристалла. Изоморфные замещения в каждом слое выделены другим цветом.

Однако, в последние годы эта упрощенная картина подвергается серьезному пересмотру в свете целого ряда новых экспериментальных данных и результатов атомистического компьютерного моделирования [1, 2]. В частности, количественный анализ структуры, динамики и топологии сетки водородных связей в слоях водных растворов на поверхности нескольких типичных глинистых материалов, проведенный по результатам молекулярно-динамического моделирования с помощью силового поля ClayFF [3], убедительно показывает, что одни и те же силиксовые поверхности глин могут проявлять как гидрофильные, так и гидрофобные свойства в зависимости от термодинамических параметров состояния системы [4, 5] а также состава водного раствора [6]. Наличие изоморфных замещений и структурного заряда играет при этом важную, но все же второстепенную роль [6].

- [1] J. Wang, A.G. Kalinichev, and R.J. Kirkpatrick, Asymmetric hydrogen bonding and orientational ordering of water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: A comparison of water/talc and water/mica interfaces *Journal of Physical Chemistry C*, 113, 11077-11085, (2009).
- [2] B. Rotenberg, A.J. Patel, and D. Chandler, Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic, *Journal of the American Chemical Society*, 133, 20521-20527, (2011).
- [3] R.T. Cygan, J.A. Greathouse, and A.G. Kalinichev, Advances in Clay FF molecular simulation of layered and nanoporous materials and their aqueous interfaces, *Journal of Physical Chemistry C*, 125, 17573-17589, (2021).
- [4] J.W. Wang, A.G. Kalinichev, and R.J. Kirkpatrick, Molecular modeling of the Ångström phase at subduction zone conditions *Earth and Planetary Science Letters*, 222, 517-527, (2004).
- [5] J.W. Wang, A.G. Kalinichev, and R.J. Kirkpatrick, Structure and decompression melting of a novel, high-pressure nanoconfined 2-D ice, *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 14308-14313, (2005).
- [6] M. Szczerba, A.G. Kalinichev, and M. Kowalik, Intrinsic hydrophobicity of smectite basal surfaces quantitatively probed by molecular dynamics simulations, *Applied Clay Science*, 188, 105497, (2020).

Исследование свойств водного раствора NaNO_2 методом классической молекулярной динамики

Е. Тарарушкин^{1,2}

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

2- Российский университет транспорта, Россия, г. Москва, ул. Образцова, д. 9, стр.9

evgeny.tararushkin@yandex.ru

Водный раствор нитрита натрия, NaNO_2 , имеет широкое применение в различных областях промышленности. В частности, его применяют в сфере производства бетонных и железобетонных конструкций в качестве противоморозной добавки, а также ингибитора коррозии стальной арматуры в железобетонных конструкциях [1]. Для прогнозирования во времени свойств бетонных и железобетонных конструкций, имеющих в своем составе добавку NaNO_2 , необходимо понимать свойства водного раствора NaNO_2 и механизмы его взаимодействия с цементными минералами на фундаментальном атомистическом уровне. Метод классической молекулярной динамики как раз позволяет получать информацию о свойствах водных растворов и растворенных в них ионах на этом уровне.

Перед проведением молекулярно-динамического моделирования водного раствора NaNO_2 была проведена новая параметризация электрических зарядов и параметров потенциала Леннард-Джонса у атомов иона NO_2^- . Параметризация проводилась на основании результатов расчетов структурных свойств растворенных ионов NO_2^- в воде, полученных методом теории функционала электронной плотности [2]. Также, ориентируясь на данные колебательной спектроскопии, были определены величины упругих констант связей N-O и равновесных значений угла O-N-O для описания внутримолекулярных взаимодействий в ионе NO_2^- . Параметры гидратированного иона Na^+ принимались такими же, как параметры Na^+ в модели силового поля ClayFF [3]. Данный выбор обусловлен тем, что в дальнейшем будет проводиться моделирование взаимодействия водного раствора NaNO_2 с различными цементными минералами. Для моделирования воды использовалась модель SPC/E [4].

В результате моделирования были получены структурные и динамические свойства водного раствора NaNO_2 , а также колебательные спектры как раствора в целом, так и в отдельности молекул воды и гидратированных ионов. Кроме того исследовалась структура и динамика гидратной оболочки ионов NO_2^- : число водородных связей, приходящихся на донор/акцептор, а также время жизни водородных связей. Мобильность ионов и молекул воды в растворе также была оценена через коэффициенты самодиффузии.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований НИУ ВШЭ в 2019-2021 годах. Исследование выполнено с использованием суперкомпьютерного комплекса НИУ ВШЭ [5]. Автор выражает благодарность своему научному руководителю А.Г. Калиничеву за ценные советы при выполнении данной работы.

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

[2] S. Yadav and A. Chandra, Solvation shell of the nitrite ion in water: an *ab initio* molecular dynamics study, The Journal of Physical Chemistry B, 124(33), p. 7194-7204, (2020).

[3] 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).

[4] H. Berendsen, J. Grigera and T. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, The Journal of Physical Chemistry, 91(24), p. 6269-6271, (1987).

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

Молекулярный механизм стеклообразования в системе НСООН–Н₂O

Е.Г. Тараканова, И.А. Кириленко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,

119991, Москва, Ленинский просп. 31

E-mail: egtar@igic.ras.ru

Среди свойств и явлений, характерных для многих водных растворов неорганических и органических соединений, особое место занимает стеклообразование [1]. Изучение стеклообразующих водных растворов, при температурах жидкого азота превращающихся в стекла с водородными связями, интересно как в научном, так и в практическом плане. Они применяются в криохимической технологии твердофазных материалов, фармакологии, криобиологии и криомедицине. Уникальность и широкие возможности использования таких растворов обусловлены тем, что многие из них могут выступать в качестве криопротекторов, способных защищать биоматериал от кристаллизации «клеточной» воды, приводящей к гибели клеток на стадиях его консервации и расконсервации.

Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы на примере системы НСООН–Н₂O впервые на молекулярном уровне установить механизм явления стеклообразования в водно-неэлектролитных системах. Исследование выполнено методами калориметрии и квантовой химии. Анализ и интерпретация полученных результатов проведены с учетом закономерностей образования устойчивых гетероассоциатов (ГА) с Н-связями в бинарных растворах [2].

Стеклообразование в системе НСООН–Н₂O имеет место при мольных соотношениях компонентов 1:2–3:2. На термограммах стекол составов 1:2, 1:1 и 3:2 обнаружены три термических эффекта: стеклование (около -130°C), кристаллизация и плавление кристаллов. Методом теории функционала плотности (ТФП) рассчитаны структуры и энергетические параметры фрагментов полимерных цепочек, состоящих из комплексов НСООН·2Н₂O, 2НСООН)₂·2Н₂O и 3НСООН·2Н₂O одного или двух видов. Предложена методика, позволившая сравнить результаты калориметрического исследования образцов разных составов с рассчитанными методом квантовой химии энергетическими параметрами фрагментов этих образцов. Это дало возможность на молекулярном уровне интерпретировать все наблюдаемые в эксперименте термические эффекты, в том числе большую теплоемкость стекол составов 1:2, 1:1 и 3:2.

Установлен механизм явления стеклообразования в системе НСООН–Н₂O. Показано, что:

- ключевую роль в нем играют не отдельные молекулы, а ГА;
- на основании результатов расчетов, выполненных методом ТФП, можно оценить структурные и энергетические характеристики полимерных цепочек, присутствующих в стеклах и кристаллах, и предсказать границы области стеклообразования;
- согласие данных эксперимента и расчета позволяет на молекулярном уровне установить как общие для образцов разных составов, так и индивидуальные особенности процессов стеклования, кристаллизации и плавления кристаллов.

Выявлено принципиальное различие составов системы, лежащих внутри и вне области стеклообразования. В первом случае практически все молекулы системы могут объединиться в бесконечную полимерную цепочку, звеньями которой являются молекулы или комплексы. Во втором случае в системе имеются частицы, способные образовывать прочные связи только с одним звеном цепочки, что блокирует формирование полимерных структур неограниченной длины.

[1] И.А. Кириленко. Водно-электролитные стеклообразующие системы (М; Красанд), (2016).

[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).

Модельные структуры упорядоченных областей в аморфных Si, SiO₂ и водном аморфном льду низкой плотности

Е.А. Желиговская

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Россия, 119071, Москва, Ленинский просп., д. 31

lmm@phycche.ac.ru

Атомы Si образуют тетраэдрически направленные ковалентные связи, а молекулы воды — тетраэдрически направленные водородные связи. Кристаллические формы Si, SiO₂ и H₂O часто изоструктурны, а корреляционные функции распределения тетраэдрических атомов в аморфных Si, SiO₂ и водном аморфном льду низкой плотности одинаковы. При нагревании все эти аморфные вещества несмотря на богатый полиморфизм переходят в структуру типа сфалерита. Переход носит кооперативный характер. Это привело к предположению, что хотя дальний порядок в перечисленных аморфных веществах отсутствует, но может быть порядок на средних расстояниях, превышающих размер первой координационной сферы, причем этот порядок сходный у всех трех веществ. При этом встал вопрос о том каков этот порядок и каковы размеры подобных упорядоченных областей, если они существуют.

Прямые экспериментальные методы определения подобных структур отсутствуют, поэтому решать указанную проблему пришлось путем моделирования структуры и проверки ее соответствия экспериментальным данным. Есть два подхода к моделированию. Один заключается в создании упорядоченной структуры в евклидовом пространстве большей размерности или в искривленном пространстве и последующем проецировании областей конечного размера в евклидово трехмерное пространство [1]. Другой подход состоит в создании структур упорядоченных областей конструированием из кристаллических и некристаллических модулей – трехмерных замкнутых петель связей, в которых сохраняются стереохимические параметры связей [2].

Область локального порядка, полученная с помощью первого подхода, имеет строение в виде проекции некоторой области политопа 240 в трехмерное пространство [1]. Эта модель хорошо описывает электронные свойства полупроводников IV группы, но неясным остается вопрос о структурном механизме перехода в структуру типа сфалерита при нагревании. Применяя второй подход, удалось построить модель аморфного вещества из тетраэдрических атомов [2], для которой был найден структурный механизм перехода в структуры типа сфалерита, вюрцита и политипов [3]. Эту модель можно обобщить также на аморфные полупроводники типа (8 – N) и аморфные металлы [4].

Правдоподобность второй модели подтверждается и тем, что некристаллические модули, используемые в этой модели, могут попарно встраиваться в структуры типа алмаза и вюрцита, что позволило объяснить особенности распределения примесей азота в алмазе [5] и особенности свечения полос следов движения дислокаций в кристаллах CdS со структурой типа вюрцита [6].

[1] R. Mosseri, D.P. DiVincenzo, J.F. Sadoc, M.H. Brodsky. Polytope model and the electronic and structural properties of amorphous semiconductors. Phys. Rev. B 32(6), 3974–4000 (1985).

[2] Н.А. Бульенков. Модель дисперсионной алмазоподобной аморфной структуры (ДААС) и значение возможности образования микровключений ДААС в бездислокационном кремнии. Докл. Акад. наук СССР 284(6), 1392–1396 (1985).

[3] Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков. Модульный дизайн локально упорядоченных тетраэдрических структур Si, SiO₂ и H₂O. I. Изучение возможности кооперативной локальной кристаллизации в их аморфной матрице // Кристаллография 53(6), 1126–1137 (2008).

[4] Е.А. Желиговская, Н.А. Бульенков. Модульный дизайн локально упорядоченных тетраэдрических структур. II. Их обобщение для аморфных элементарных полупроводников (8–N) и металлических стекол. Кристаллография 57(6), 859–867 (2012).

[5] Н.А. Бульенков. Кооперативный (бимодульный) механизм образования различных преципитатов в бездислокационном кремнии. Докл. Акад. наук СССР 290(3), 605–610 (1986).

[6] Ю.А. Осипьян, В.Д. Негрий, Н.А. Бульенков. Особенности люминесценции и новый тип конфигурационных дефектов в пластически деформированных кристаллах CdS. Изв. Акад. наук СССР, Сер. физич. 51(9), 1458–1464 (1987).

Об одном численном методе нахождения позиций ядер водорода и кислорода в кластере воды

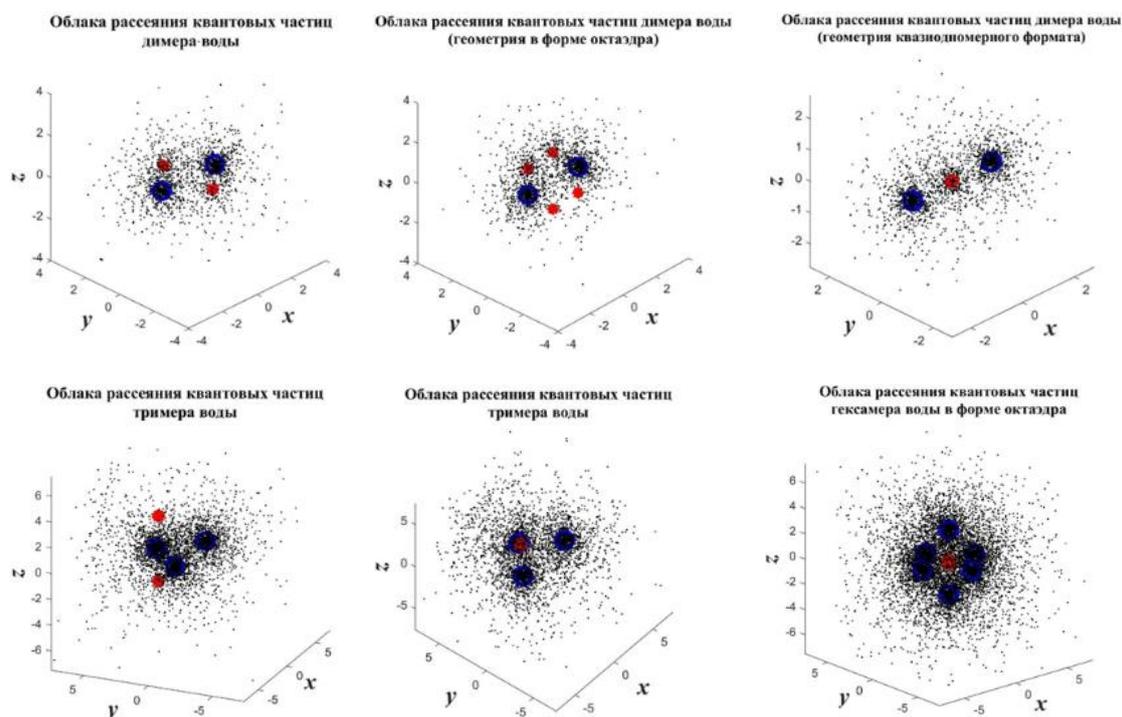
К.Э. Плохотников^{1,2}

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

2- Финансовый университет при Правительстве РФ

psygma@yandex.ru

Представлены итоги моделирования позиций ядер водорода и кислорода в кластерах воды, состоящих из двух, трех и шести молекул с точки зрения прямого вычислительного эксперимента. Привлекается ранее разработанный автором способ численного решения уравнения Шредингера, к оторый основан на методе Монте -Карло [1–3]. Указанный способ зарекомендовал себя весьма эффективным с точки зрения затрат машинного времени. В качестве входных данных использования рассматриваемого метода решения уравнения Шредингера выступают средние позиции частиц, входящих в квантовую систему, для расчета которых был разработан другой метод [4,5]. В рамках метода построения средних позиций квантовых частиц выяснилась, что возможно построить множество конфигураций при одной и той же энергии диссоциации квантовой системы. Именно эта множественность на примере кластера воды вызывает основной теоретический интерес. На рисунке ниже приведены поля рассеяния квантовых частиц, входящих в итоговые конфигурации изомеров димера, тримера и гексамера воды, которые получены в рамках предложенного метода цифрового моделирования кластеров воды.



[1] Плохотников К.Э. Об одном методе численного решения уравнения Шредингера// Математическое моделирование, 2019, т.31, №8, с.61–78.

[2] Plokhonikov 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] Plokhonikov 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, p.328-369; doi.org/10.4236/jamp.2021.92024

[4] Плохотников К.Э. Численный метод реконструкции средних позиций квантовых частиц в молекулярной системе// Математическое моделирование, 2020, т. 32, № 9, с.20–34, <https://doi.org/10.20948/mm-2020-09-02>

[5] Plokhonikov 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, DOI: 10.1134/S2070048221030133

ВЗАИМНАЯ ОРИЕНТАЦИЯ МОЛЕКУЛ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ТВА И ТМАО

В.П. Волошин

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск, Россия

voloshin@kinetics.nsc.ru

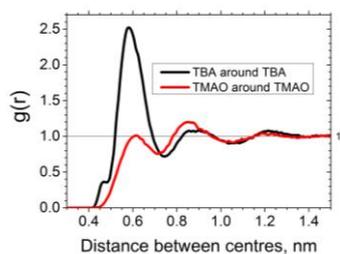


Рис.1

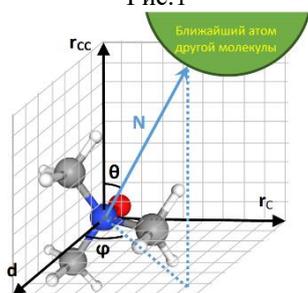


Рис.2

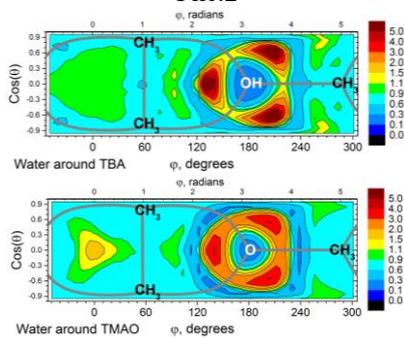


Рис.3

Молекулы ТВА и ТМАО имеют очень похожую форму и практически одинаковый размер. Однако парные корреляционные функции распределения таких молекул в водных растворах (Рис.1) сильно отличаются. Главное отличие в том, что в распределении молекул ТМАО первый максимум очень низкий, даже ниже второго. Мы полагаем, что таким образом проявляется разница структуры гидратных оболочек данных молекул.

В данной работе мы изучали гидратные оболочки молекул ТВА [1] и ТМАО [2] в водных растворах с мольными долями этих молекул, равными 0.01. Для каждой молекулы воды мы определяли расстояние до ближайшей точки на поверхности Ван-дер-Ваальса органических молекул и углы между направлением на эту точку и внутренними векторами молекулы воды. Данная информация позволила нам разделить гидратные оболочки на слои с близкими ориентациями. Описание ориентаций производилось с помощью подхода, развитому нами в [3-4]. Положения молекул воды ближайших ориентационных оболочек мы описывали относительно собственных сферических систем координат молекул ТВА и ТМАО, заданных согласно Рис.2. Здесь \mathbf{d} – дипольный момент, а вектор \mathbf{r}_{cc} параллелен отрезку, соединяющему центры атомов углерода двух метильных групп. На Рис.3 показаны распределения $\{\cos(\theta), \phi\}$ положений молекул воды в ближайших ориентационных оболочках, в которых поверхности Ван-дер-Ваальса молекул воды и органики пересекаются друг с другом. Сверху приведено распределение вблизи ТВА, снизу вблизи ТМАО. Окраска соответствует шкалам, показанным справа. Значения распределений равны

отношению плотности молекул в данном положении к их средней плотности. Названия атомных групп показывают направления на центры кислорода и углерода органических молекул. На обоих распределениях главные максимумы составляют молекулы воды, образующие донорную водородную связь с атомом кислорода. Однако вблизи ТМАО имеется ещё один максимум в направлении дипольного момента, в котором молекулы воды образуют слабую акцепторную связь с центральным азотом этой молекулы. В результате количество воды в первой ориентационной оболочке ТМАО оказывается на 1-1.5 молекулы больше, чем у ТВА. Формируя около ТМАО не один, а два жёстко позиционированных максимума, вода сильнее уменьшает возможность другим молекулам ТМАО подойти к центральной.

[1] Е.Д. Кадцын, А.В. Аникеев, Н.Н. Медведев, Структура водных растворов триметиламинооксида, мочевины и их смеси, Журн. структ. химии, т. 59, №2, стр. 359-367, (2018).

[2] Е.Д. Кадцын, В.А. Ничипоренко, Н.Н. Медведев, Использование разбиения Вороного для интерпретации объемных свойств раствора, Журн. структ. химии, т. 62, №1, стр. 61-72, (2021).

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

[4] В.П. Волошин, Н.Н. Медведев, Ориентация молекул воды вблизи глобулярного белка, Журн. структ. химии, т. 62, №5, стр. 745-757, (2021).

**• Водные растворы в
биологических системах**

Гидратация, диэлектрические свойства водно-электролитных систем и их радиояркостные контрасты на миллиметровых волнах

А.К.Лященко

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, г.Москва Ленинский пр., 31

aklyas@mail.ru

Гидратация рассматривается по изменению максимума комплексной диэлектрической проницаемости воды на трех уровнях пространственно-временной организации системы. Низкочастотный склон и предел максимума представляет диэлектрическая константа растворов электролитов. Она количественно связана с термодинамическими характеристиками и коэффициентами активности в растворах солей. (Это можно показать). Область максимума характеризует динамику молекул воды в гидратных оболочках через время диэлектрической релаксации системы (нами экспериментально изучено более 30 систем). Его высокочастотный предел отвечает элементарным процессам гидратации. Для области миллиметровых волн важно то, что лабораторные экспериментальные данные представляют суммарные изменения квазиоптических коэффициентов раствора, определяемых суммой дипольных и ионных потерь, остающихся значимыми в миллиметровой области спектра. В случае водных растворов неэлектролитов наблюдаются их однознаковые изменения по сравнению с водой. Для водных растворов электролитов характерны разнознаковые эффекты. В случае повышенной гидратации (положительная гидратация ионов по Самойлову) коэффициенты отражения на миллиметровых волнах падают, а в случае слабой гидратации (отрицательная гидратация) они растут при переходе от воды к раствору. Это отвечает противоположному изменению коэффициентов излучения растворов. Растворы кислот, для которых характерна повышенная аномальная электропроводность раствора, также дают падение излучения при увеличении концентрации раствора. Все это обуславливает разнознаковые контрасты излучения в разных растворах электролитов и возможность добавочного перераспределения энергии и динамики частиц в микронеоднородных водных средах на миллиметровых волнах. Возможно это применимо в технологической практике. Должны проявляться биологические эффекты миллиметровых волн, связанные с радиояркостными контрастами и дифференциацией ионов калия и натрия в межклеточной жидкости и цитоплазме.

Measurement of conformational changes in target protein in the presence of highly diluted antibody solution

Judith Klein-Seetharaman

College of Health Solutions & School of Molecular Sciences, Arizona State University, USA

jkleinse@asu.edu

The physicochemical properties of highly diluted antibodies to IFN γ (hd-anti-IFN γ) have been characterized spectroscopically [1]. These results have suggested that hd-anti-IFN γ are self-organizing, dispersed systems in which nano-objects are formed. Self-organization of hd-anti-IFN γ may be accompanied by a change in their properties as compared with similarly treated water. Additionally the hd-anti-IFN γ solutions might contain aggregates of initial antibodies (Abs) associated with gas nanobubbles, which remain in a multiple times-diluted liquid because of the flotation effect [2]. In addition, piezoelectric immunosensor assays investigating the interaction between IFN γ and IFN γ -specific Abs suggested a biological effect of the hd-anti-IFN γ on its target IFN γ [3]. The presence of biological activity of a substance after a process of serial dilutions has been termed “released-activity” to emphasize the technogenic source of this activity [4]. The goal of the present study was to investigate if there is a conformational change in IFN γ in the presence of hd-anti-IFN γ that might contribute mechanistically to released-activity.

To this end, high-resolution solution NMR spectroscopy using a Bruker Avance 900 MHz spectrometer was used to detect protein conformational changes in IFN γ . Hd-anti-IFN γ (the theoretical concentration of initial Abs might be 2.5×10^{24} mg/ml) or placebo (hd-water) were added to NMR tubes containing ^{15}N -labeled IFN γ . Two-dimensional ^1H - ^{15}N spectra were acquired using TopSpin version 3.0 software, processed and analyzed using NMR View and Sparky software as described [5]. A total of 13 peaks had shifted after addition of the hd-anti-IFN γ to IFN γ . The corresponding alterations were not observed in IFN γ in the presence of placebo. The amino acid positions affected were A9, E39, E40, D42, I45, Q47, I50, F82, F83, and S85, as well as residues V117, A119, and E120 at the C-terminus of the protein. The data support the conclusion that there is a change in structure of IFN γ focused on the interface between the two monomers. Likely, such steric changes in the structure could potentially affect the monomer-dimer equilibrium of IFN γ , alter the protein oligomerization equilibria and dynamics, and influence stoichiometry of IFN γ /IFN γ receptor complex formation.

The results of the current study provide support for the hypothesis that unlike traditional Ab-based drugs, the highly diluted Abs (i.e. “released-active” Abs) act by inducing conformational modifications in their targets. The hd-anti-IFN γ induced conformational changes in IFN γ may serve as the basis for downstream effects in the target-dependent biological pathway.

[1] I.S. Ryzhkina, L.I. Murtazina, Yu.V. Kiseleva, A.I. Kononov, Self-organization and physicochemical properties of aqueous solutions of the antibodies to interferon gamma at ultrahigh dilution, *Dokl. Phys. Chem*, 462, 110–114, (2015).

[2] N.F. Bunkin, A.V. Shkirin, N.V. Penkov, S.N. Chirikov, S. Ignatiev, V.A. Kozlov, The physical nature of mesoscopic inhomogeneities in highly diluted aqueous suspensions of protein particles, *Phys. Wave Phenom*, 27, 102–112, (2019).

[3] E. Don, O. Farafonova, S. Pokhil, D. Barykina, M. Nikiforova, D. Shulga, A. Borshcheva, S. Tarasov, T. Ermolaeva, and O. Epstein Use of piezoelectric immunosensors for detection of interferon-gamma interaction with specific antibodies in the presence of released active forms of antibodies to interferon-gamma, *Sensors (Basel)*, 16, 96, (2016).

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

[5] S.A. Tarasov, E.A. Gorbunov, E.S. Don, A.G. Emelyanova, A.L. Kovalchuk, N. Yanamala, S. Schleker, J. Klein-Seetharaman, R. Groenestein, J.-P. Tafani, P. van der Meide, and O. Epstein, Insights into the Mechanism of Action of Highly-Diluted Biologics, *The Journal of Immunology*, 205, 1345-1354, (2020).

Эффект окислительно - восстановительного потенциала водного раствора на полисахариды

А. Погорелов¹, А. Панаит¹, А. Гулин², В. Балашов¹, М. Погорелова¹

1- ФГБУН Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН

2- ФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

142292, Московская обл., г. Пушкино, ул. Институтская 3, ИТЭБ РАН

В цитоплазме и в области мембраны клетки происходят локальные изменения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП). Нарушение редокс-статуса обусловлено окислительным стрессом и активацией каскада механизмов, направленных на его компенсацию. Накопление пероксида водорода, в зависимости от его концентрации, запускает цепную реакцию перекисного окисления липидов или включает сигнальные каскады, модифицируя дисульфидную связь остатка цистеина, например, в тирозинкиназном или Цис-петлевом рецепторе. Однако не известно, какой эффект оказывает изменение ОВП на эндогенные полисахариды, которые являются источником глюкозы - основного субстрата гликолиза и окислительного фосфорилирования. Изучению данного взаимодействия посвящена настоящая работа.

Исследование проводили *in vitro*, когда все параметры оставались постоянными, но варьировали только значение ОВП, используя электрохимическую активацию водного раствора (ЭХАР). Метастабильные фракции ЭХАР получали с помощью диафрагменного электролизера промышленного производства, где в области катода накапливается щелочная фракция (католит) с отрицательным значением ОВП (-800мВ, рН 8.2), а в области анода кислотная фракция (анолит) с аномально высокой величиной ОВП (+800мВ, рН 2.2). В сравнительном эксперименте изучали изменение содержания олигосахаров в воде и ее фракциях ЭХАР, для чего применили UV-vis спектрометрию и масс-спектрометрию вторичных ионов (ToF-SIMS). Для демонстрации амилолитической активности, использовали сканирующую электронную микроскопию поверхности зерен крахмала, обработанных фракциями ЭХАР.

Полученные результаты позволяют сделать следующее заключение. Полисахариды подвержены действию фракций ЭХАР. Методом ToF-SIMS показано статистически значимое различие молекулярного состава растворов модифицированного крахмала в зависимости от используемой фракции. С помощью иодитного метода обнаружено амилолитическое действие католита, чему соответствует уменьшение содержания олигосахаров и, следовательно, интенсивности цветной окраски раствора модифицированного крахмала (с пиком поглощения в области 520 нм).

Дополнительно изучали действие ЭХАР на нерастворимый крахмал. После окраски йодом супернатанта, полученного в результате обработки католитом суспензии зерен крахмала, в нем регистрируется относительно низкое содержание олигосахаров. Причиной чего может быть слабая экстрагирующая способность данной фракции ЭХАР. Однако взвешивание сухого остатка методом баланса кварцевого кристалла (кварцевый измеритель массовой толщины) показало увеличение общего содержания вещества, экстрагированного католитом. По-видимому, снижение оптической плотности ($\lambda=520$ нм) раствора обусловлено более быстрым расщеплением католитом олигосахаров до мелких фрагментов, не окрашиваемых йодом. Данный факт свидетельствует о наличии у католита псевдо ферментативной активности по типу одновременно α - и β -амилазы. Полученный результат согласуется с ультраструктурными наблюдениями, которые визуальнo демонстрирует травление католитом поверхности зерен крахмала. Таким образом, локальное изменение ОВП в отдельном компартменте цитоплазмы может индуцировать временное повышение уровня глюкозы в клетке за счет высвобождения из гранулы гликогена олигосахаров и их гидролиза до моносахара.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда в рамках выполнения проекта № 20-16-00019.

Dynamic thermostructures in biologically significant water solutions

E. P. Khizhnyak and L. N. Khizhnyak

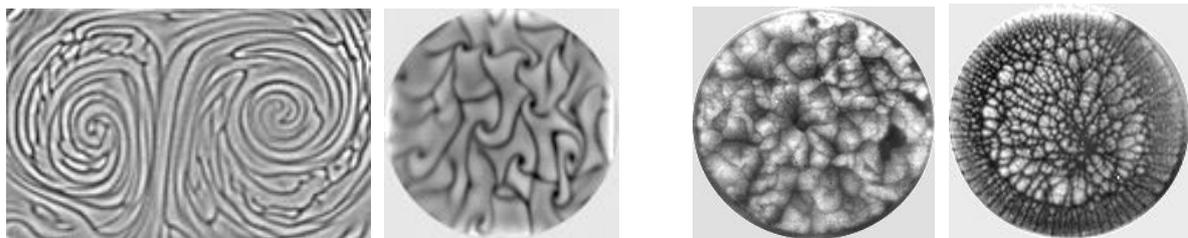
*Institute of Theoretical and Experimental Biophysics Russian Academy of Sciences
Pushchino, Moscow region, 142290, RUSSIA.*

exmail2@mail.ru

Water is the main substance of all living systems. Most of the water in living systems is in constant contact with various components of the surrounding biological structures, such as membranes, blood vessels, etc. The structure and properties of the water and aqueous solutions in thermodynamically non-equilibrium phase boundaries is one of the most important areas of biophysical research - thermodynamics of non-equilibrium biological systems. Our knowledge about the properties of interfacial bounded water is rather weak compared to the properties of loose water. For example, there is a hypothesis that the surface tension of the open surface layer of water transforms the interfacial layer of water into a substance that develops properties similar to elastic liquid crystals. Temperature gradients arising in open surface layers of water and aqueous solutions due to the evaporation of water from the surface layer are sufficient for the occurrence of vertical convective flows.

Temperature distributions in superficial layers of water and multi-component water solutions were studied using the method of real-time infrared imaging. High sensitivity focal plane array (FPA) infrared (IR) camera with 3-5 micron spectral window of sensitivity was used in our studies. Temperature sensitivity (limited by thermal noise equivalent of IR camera) was better than 15 mK at 200 frames per second acquisition rate and the sensitivity could be improved up to 2 mK using the method of averaging and IR image processing. Such method allows observing the dynamics of non-uniform thermal structures in superficial layers of water and multi-component water solutions. Such structures are invisible in visual spectral range and the mechanism of their formation associated with convective and diffusion processes in thin superficial layer of water caused by thermal gradient, which appears due to evaporation and components mixing. Because of relatively high energy of evaporation the superficial temperature is 0.4-0.6 °C lower in comparison with the temperature 0.2-0.5 mm below the surface.

Examples of IR diagrams in the surface layers of distilled water (left pair of figures) and in 5% water-ethanol solutions (right pair of figures) are presented below.



The shape of such patterns depends on many factors: water and room temperature, humidity, thickness of the liquid layer, shape of container, viscosity and surface tension, initial temperature pattern and history of its evolution, and its time.

The mechanisms of the structure formation in multi-component water solutions and the shape of the patterns are much more complicated, because in addition to the evaporation dependent temperature gradients it is necessary to consider the horizontal concentration gradients and temperature gradients that arise due to an increase in temperature when ethanol is mixed with water.

The processes of formation of thermostructures can affect the results of a large class of biophysical studies performed in-vitro, when the objects of studies, such as cells, suspensions, bacteria, microorganisms, which are located near the open surface layers of physiological solutions.

Obtained results demonstrate that superficial layers of water could be considered as system remaining in non-equilibrium stage for relatively long periods of time.

Отличия структуры гидратной оболочки АТФ в зависимости от связывания с Mg^{2+}

Н.В. Пеньков

Институт биофизики клетки РАН – обособленное подразделение ФИЦ ПНЦБИ РАН,
142290, Россия, Московская обл., г.Пушино, ул. Институтская, 3
nvpinkov@rambler.ru

Аденозин-5`-трифосфат (АТФ) является одной из фундаментальных биологических молекул. Многие её биологические и физико-химические свойства существенно зависят от гидратации. Ещё в 1970 г. Р. George [1] указал на то, что для понимания процесса гидролиза АТФ необходим учёт энергии гидратации. Однако вопрос структуры гидратной оболочки АТФ до сих пор является предметом дискуссий, а теоретически рассчитанная энергия гидролиза АТФ не совпадает с точным экспериментальным значением. В данной работе были исследованы гидратные оболочки АТФ и комплекса $Mg \cdot ATP$ методами терагерцовой спектроскопии временного разрешения (THz-TDS) и динамического светорассеяния (DLS). Анализировались растворы 40 мМ АТФ в воде и с добавкой 40 мМ $MgCl_2$. Учитывая большое значение константы связывания АТФ с Mg^{2+} ($9550 M^{-1}$), в растворе с $MgCl_2$ практически все молекулы АТФ находятся в виде $Mg \cdot ATP$. Из полученных с помощью THz-TDS спектров комплексной диэлектрической проницаемости растворов вычитался вклад АТФ с использованием модели эффективной среды. Затем полученные диэлектрические проницаемости водной фазы раскладывались на составляющие, относящиеся к релаксации связанных и свободных молекул воды, а также продольным межмолекулярным колебаниям.

Обнаруженное уменьшение амплитуды дебаевской релаксации раствора АТФ (66.49 ± 0.77) по сравнению с водой (68.86 ± 0.81) свидетельствует об искажении структуры воды и наличии сильно связанных молекул воды, что объясняется гидратацией фосфатных групп. При связывании АТФ с Mg^{2+} ситуация принципиально меняется. По параметрам дебаевской релаксации растворы $ATP + MgCl_2$ и $MgCl_2$ практически не отличаются друг от друга. При этом возрастает вклад в диэлектрическую проницаемость межмолекулярных колебаний связанных водородными связями молекул воды: $A/\omega^2 = 1.748 \pm 0.017$ при наличии АТФ и 1.710 ± 0.016 без АТФ, где A , ω – амплитуда и резонансная частота колебательной полосы. Это свидетельствует о большем количестве водородных связей между молекулами воды в присутствии $Mg \cdot ATP$. Методом DLS установлено, что гидродинамический диаметр комплекса $Mg \cdot ATP$ (1.46 ± 0.05 нм) больше, чем АТФ (0.98 ± 0.27 нм). Однако отличие интенсивности рассеяния указанных растворов (в 1.6 раза) существенно меньше, чем это следует из закона Рэлея, поэтому разница в размерах не может быть объяснена агрегацией АТФ. Объединив данные обоих методов был сделан вывод, что $Mg \cdot ATP$ формирует более выраженную гидратную оболочку с большим количеством водородных связей между молекулами воды по сравнению с АТФ.

Столь принципиальное отличие гидратации АТФ в зависимости от связывания с Mg^{2+} требует ответа на вопрос о механизмах формирования и перестройки гидратных оболочек. Видится два основополагающих фактора. Во-первых, заряд фосфатных групп, который сильно меняется при связывании с Mg^{2+} . Во-вторых, дипольный момент молекулы АТФ, который тоже меняется при связывании с Mg^{2+} и может влиять на коллективную перестройку всей гидратной оболочки. И наконец, самым интригующим вопросом является возможный биологический смысл «особой» гидратной оболочки $Mg \cdot ATP$, ведь хорошо известно, что практически во всех биологически значимых реакциях АТФ участвует именно в комплексе с Mg^{2+} . Прояснение этого аспекта может иметь важное фундаментальное значение для молекулярной биологии, биохимии и биофизики.

[1] P. George, R.J. Witonsky, M. Trachtman, C. Wu, W. Dorwart, L. Richman, W. Richman, F. Shurayh, B. Lentz. "Squiggle-H₂O". An enquiry into the importance of solvation effects in phosphate ester and anhydride reactions. *Biochim. Biophys. Acta.* (1970) **223**(1):1-15.

Хиральный дуализм как физический инвариант долгоживущих иерархических квазикристаллических водных структур

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

Общепринятым стало представление о том, что неординарные физико-химические свойства воды как таковой, или как растворителя и как активной среды для проведения множества химических и биологических процессов связаны с гетерогенностью её состава и возможностью спонтанного формирования в ней разнообразных динамических структур. Как известно, в воде присутствуют определенные количества гидроксония и гидроксид-иона, тяжелых изотопов водорода, свободнорадикальных соединений кислорода, перекиси водорода, растворенные газы, а также - другие минорные компоненты. С их участием в воде постоянно формируются относительно стабильные (долгоживущие) динамические неоднородности, различные, в зависимости от особенностей состава воды или концентраций растворенных веществ. Фундаментальная задача состоит в выяснении связи «низких» молекулярных структур и «высоких» биологических функций. По существу, речь идёт о формировании универсальной модели и унификации терминологии при описании водных структур и их свойств. Фактически - о выявлении некоего физического инварианта в интерпретации водных структур.

В сотрудничестве с академическими и медико-фармакологическими организациями показано, что исходное присутствие в воде хиральных молекул сопровождается формированием в ней плотностных неоднородностей, обладающих анизотропными свойствами и способными к самокопированию и формированию иерархических структур. При этом даже незначительное нарушение ахиральности при введении в среду малого количества хирального мономера приводит к значимой хиральной поляризации, что является известным в химии эффектом «затравки». Этот эффект детально рассмотрен на примере природных и искусственных полимерных систем [1]. Установлено, что исходно гомохиральные дискретные структуры способны спонтанно формировать иерархические фрактальные конструкции с увеличивающимся масштабом и сменой знака хиральности. Как отмечено, идея спонтанного формирования иерархии хирально знакопеременных структур приходит из молекулярной биофизики. Принцип вертикальной самоорганизации квазикристаллических гетероструктур, в данном случае для воды, может лежать в основе структурированности высокоразбавленных водных растворов [2], свойства которых значимо отличаются от свойств воды, не подвергнутой воздействию хиральных ингредиентов и далее при разведении. Для объяснения наличия в высоких водных разведениях особых свойств предложены различные гипотезы, что, естественно, привело к использованию большого количества различных терминов, описывающих неоднородности в воде, водных растворах, в т.ч. в высокоразбавленных водных растворах: хиральные кластерные структуры воды, бабстоны, диссипативные структуры, клатраты, наноассоциаты, нанопузырьки и др. Показано, что внешние воздействия (оптическое, плазменное, механическое, магнитное, СВЧ и др.) способны кардинально изменять физико-химические свойства растворов [3,4]. В медицине, где традиционно существует понятие «доза» препарата, применяются такие термины, как сверхвысокие разведения, сверхнизкие концентрации, разбавленные растворы и т.п. В последние годы при исследовании высоких разведений было обнаружено два принципиальных момента: 1) активность при высоких разведениях проявляется в процессе их приготовления. Показано, что обязательным условием приготовления активных разведений является применение наравне с процессом разведения внешнего воздействия, которое может быть, как механическим, так и электромагнитным. Таким образом, активность высоких разведений обусловлена технологией их получения. 2) Высокие разведения, приготовленные по указанной технологии, способны к излучению в

субмиллиметровом диапазоне и, вследствие этого, способны к дистантным воздействиям. В связи с этим начал применяться термин «релиз-активность», подчеркивающий данные две особенности высоких разведений [5,6]. Физически необходимое принципиальное условие - термодинамическая неравновесность – удаленность системы от состояния термодинамического равновесия. С физической точки зрения существенны два принципиальных положения: система под воздействием внешних факторов существенно неравновесна, удалена от равновесия, и система обладает способностью иметь определенные симметричные свойства, которые допускают при переходах характеризоваться нарушениями симметрии, сопряженной со сменой формы энергии. Мы полагаем, что происходит смена симметрий при релиз-активационных процессах, создающих устойчивые пространственные и функционально детерминированные структуры.

Многообразие терминов, родившихся в результате большого количества мультидисциплинарных исследований водных структур, требует принятия единой терминологии, упрощающей понимание между специалистами в области физики, химии, биологии и медицины. Кроме того, технология высоких разведений постепенно примыкает к нанотехнологиям. Вероятно, когда появится общепринятая теория природы высоких разведений, то естественным образом появится и научно обоснованная терминология, но уже данный этап развития представлений о высоких разведениях требует выбора приемлемой и понятной для представителей всех дисциплин «рабочей» терминологии, отражающей особенности высоких разведений.

- [1] В.А. Твердислов и Е.В. Малышко, О закономерностях спонтанного формирования структурных иерархий в хиральных системах неживой и живой природы // Успехи физических наук. 189, 4, 375-385 (2019).
- [2] В.А. Твердислов, О комплексах хиральных структур биомакромолекул и воды, Тезисы докладов конференции «Физика водных растворов», 67-69 (2019).
- [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] I.A. Shcherbakov, Influence of External Impacts on the Properties of Aqueous Solutions, Physics of Wave Phenomena, 29, 89-93, (2021).
- [5] N. Penkov, Antibodies processed using high dilution technology distantly change structural properties of IFN γ aqueous solution, Pharmaceutics, 13, 1864, (2021).
- [6] O. Epstein, The spatial homeostasis hypothesis, Symmetry, 10, 103, (2018).

МД моделирование процессов ассоциации в водных растворах систем «лекарственное соединение – коформер»

М.В. Венер¹, Д.Е. Махров²

1- Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН Ленинский просп., 31, 119991, г. Москва

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

mikhail.vener@gmail.com

Сокристаллизация является стандартным методом модификации физико-химических свойств активных фармацевтических ингредиентов (АФИ). Широкое распространение получили двухкомпонентные кристаллы «АФИ - коформер», где коформер – это хорошо растворимая в воде органическая молекула, безвредная для организма человека. В качестве коформера часто используются дикарбоновые кислоты, в частности, фумаровая и малеиновая [1]. Методы молекулярной динамики (МД) широко применяются для описания процесса растворения сокристаллов «АФИ - коформер» на атомно-молекулярном уровне [2]. Однако, практически отсутствуют работы, моделирующие ранние стадии процесса сокристаллизации, то есть ассоциации систем «АФИ - коформер» в водных растворах. В данной работе проводилось изучение процессов ассоциации систем «АФИ - коформер» и «АФИ – коформер - H₂O» в водных растворах методом МД с классическими силовыми полями [3]. В качестве АФИ были выбраны 2-аминопиридин (2AmPyr) и 2-аминоникотиновая кислота (2AmNic), а в качестве коформера – малеиновая кислота (Mle) [4], рис. 1.

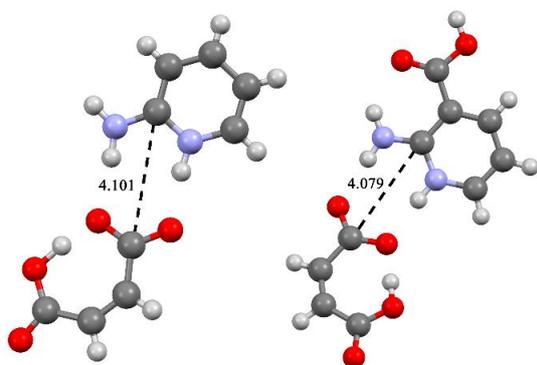


Рис.1 Структура гетеродимеров [2AmPyr + Mle] и [2AmNic + Mle]. Прерывистая линия обозначает расстояние между атомами углерода групп H₂N-C-NH и CO₂⁻, R(H₂N-C-NH...CO₂⁻).

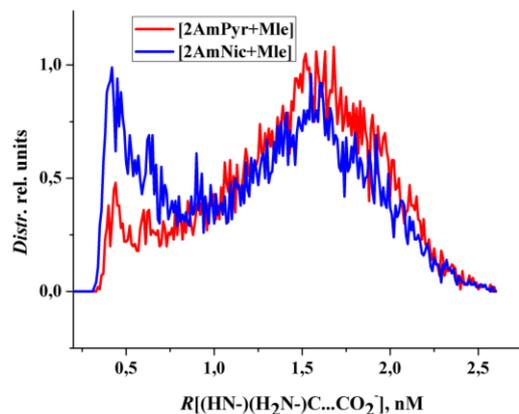


Рис.2 Расстояние R между АФИ и малеат-ионом, полученное в результате МД расчета ячеек {АФИ+малеат-ион+1000 H₂O} в NPT-ансамбле (длина траектории 100 нс, шаг – 2 фс).

В ходе работы удалось найти параметры силового поля, которые удовлетворительно описывают сильную внутримолекулярную Н-связь в малеат-ионе, а также образование гетеродимеров [молекула АФИ + малеат-анион] в водном растворе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-73-10005. Параметры силовых полей для малеат-иона и цвиттер-ионов АФИ были получены к.ф.-м.н. Алексеем В. Одиноким (Samsung Electronics, Москва).

[1] S. S. Bharate, Carboxylic Acid Counterions in FDA-Approved Pharmaceutical Salts, Pharm. Res., 38, 1307–1326, (2021).

[2] J. Cadden, W. T. Klooster, S. J. Coles, S. Aitipamula, Cocrystal Formulations: Evaluation of the Impact of Excipients on Dissolution by Molecular Simulation and Experimental Approaches, Cryst. Growth Des., 21, 1006–1018, (2021).

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

[4] A. O. Surov, N. A. Visilev, A. V. Churakov, O. D. Parashchuk, S. V. Artobolevskii, O. A. Alatorsev, D. E. Makhrov, M. V. Vener, Two faces of water in the formation and stabilization of multicomponent crystals of zwitterionic drug-like compounds, Symmetry 2021, 13, 425.

New insights into the microscopic interactions affected by highly diluted protein solutions

K. Woods

Lehrstuhl für BioMolekulare Optik, Ludwig-Maximilians-Universität, Oettingenstr. 67, 80538 München, Deutschland

kristina.woods@physik.lmu.de

A number of crystal structures [1] of antigens in the bound state have revealed an essential role of the solvent molecules in the hydration shell in stabilizing their complexes. But they have also provided a detailed molecular basis for understanding the thermodynamical forces that drive the association between the antigen-antibody interactions. Hydration of molecules depends on the properties of the solution. Recently, it has been shown that the protein conformation can be significantly changed by the highly diluted (HD) antibodies [3]. Such HD antibodies were received as a result of using the technology of sequential dilutions with intensive vibration treatment between the dilution steps. Previously, the term "released-activity" had been proposed to emphasize the technogenic source of such activity [2].

We have performed experimental terahertz (THz) spectroscopy measurements on HD antibodies of interferon gamma (anti-IFN-g), HD antibodies to the interferon gamma receptor 1 (anti-IFNgR1) and HD of interferon gamma (IFN-g). The results of our investigation have uncovered distinct differences in the experimental THz properties of the HD samples when contrasted with the same samples but at a higher concentration. Specifically, we have found that HD sample preparation promotes long-range correlations on the protein surface that alter the conformational populations that influence both ligand-binding affinity and ligand recognition. It is interesting to point out that the water and HD-water spectra exhibit nearly identical peak structures, but the intensity of the two samples differs considerably. It is possible that the differences in spectral intensity reflect a modification in the H-bonding structure or H-bonding network of the water molecules that somehow stems from the HD sample preparation process.

Experimentally we have detected distinct bands in the spectra associated with specific intermolecular protein (inter-protein and protein-solvent) dynamics that correlate with the reorganization of the surface residue dynamics at the solvent-protein interface of the HD samples (HD-IFN-g and HD-anti-IFNgR1) that determine both structural and kinetic heterogeneous dynamics that induce interactions that enhance the binding probability of the antigen binding site.

Further, by use of computational modeling we are also able to distinguish the underlying microscopic dynamics that promote spatial heterogeneity within the macromolecule that alters the conformational populations that ultimately govern ligand-binding associations and ligand recognition in the studied HD samples. In the molecular dynamics simulation of the HD-anti-IFN-g dimer, we have found that the greatest modifications in dynamics take place at the dimer interface and in the C-terminal surface loop, where both regions play a critical role in binding IFN-g receptors and signaling. Our findings are in line with recent experimental measurements of the HD-prepared antibodies to IFN-g that have confirmed that interaction with IFN-g induces conformational changes in the cytokine that are conjectured to alter its biological activity as well as its interactions with other macromolecules [3].

In summary, the results of our work uncover distinct differences in the experimental THz properties of HD samples of proteins when compared with either liquid water or higher concentration protein equivalents. Moreover, with the aid of MD simulation we are able to pinpoint the physical mechanism(s) that correlate these detected differences with observable alterations in protein dynamics and dynamical interactions that directly transmit novel binding associations and enhanced functional activity caused by HD (released-active) samples influence.

- [1] L. Esser, S. Shukla, F. Zhou, S.V. Ambudkar, D. Xia, Crystal structure of the antigen-binding fragment of a monoclonal antibody specific for the multidrug-resistance-linked ABC transporter human P-glycoprotein, *Acta Crystallographica Section F: Structural Biology Communications*, 72, 636-641, (2016).
- [2] O. Epstein, The spatial homeostasis hypothesis, *Symmetry*, 10, 103, (2018).
- [3] S.A. Tarasov, E.A. Gorbunov, E.S. Don, A.G. Emelyanova, A.L. Kovalchuk, N. Yanamala, A.S.S. Schleker, J. Klein-Seetharaman, R. Groenestein, J.-P. Tafani, P. van der Meide, O.I. Epstein, Insights into the Mechanism of Action of Highly Diluted Biologics, *The Journal of Immunology*, 205, 1345-1354, (2020).

Стабильность и динамика молекулы ДНК в зависимости от вязкости водной среды

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

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

Вода является универсальным растворителем и средой, в которой происходит большинство биохимических и биофизических реакций в организме. В зависимости от химического, биохимического и даже изотопного состава среды может изменяться скорость и характер происходящих в ней биологических процессов [1]. Так, реорганизация молекул воды вносит значительный вклад в изменения энтальпии и энтропии ДНК и протеинов [2]. От параметров растворителя зависит свободная энергия взаимодействия пар азотистых оснований молекулы ДНК [3], а также локализация энергии в ней. Кроме того, отмечена зависимость свободных энергий стэкинга азотистых оснований от водного окружения [4].

Колебания вязкости в ядре клетки имеют широкие пределы. С помощью подходов микрореологии в ряде работ показано, что вязкость нуклеоплазмы, которая относится к содержанию внутренней части ядра за пределами ядрышек, и представляет собой растворенный хроматин, составляет от 25 до 1000 Па·с [5], значительно превосходя вязкость ядрышек. Когда молекула ДНК переходит из области высоких значений вязкости в область низких значений, могут возникать открытые состояния, пузырьки денатурации и расплетение нитей ДНК. Стабилизация молекулы обеспечивается при помощи рассеивания энергии – диссипации за счет взаимодействия с окружающей средой. Отдельные участки молекулы ДНК, находящейся в скрученном состоянии могут испытывать суперспирализационное напряжение, которое в том числе, обусловлено сложными энтропийными эффектами, вызванными взаимодействием с растворителем. В данной работе на основе численного решения механической математической модели гена интерферона альфа 17 и фрагмента гена дрозофилы проведен анализ влияния вязкости внешней среды на динамику молекулы ДНК и ее стабильность. Показано, что увеличение вязкости приводит к быстрой стабилизации угловых колебаний азотистых оснований, а уменьшение вязкости изменяет динамику ДНК: увеличивается скорость изменения угловых отклонений азотистых оснований и угловые деформации нитей ДНК увеличиваются в каждый момент времени. Эти процессы приводят к нестабильности ДНК, которая со временем увеличивается. Таким образом, в работе рассматривается влияние вязкости внешней среды на диссипацию энергии колебательных движений азотистых оснований молекулы ДНК. Изучение на основе описанной модели молекулярной динамики физиологических процессов при различных показателях реологического поведения нуклеоплазмы позволит получить более глубокое понимание процессов неравновесной физики активного вещества в живом организме [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Кубанского научного фонда (проект МФИ-20.1-36/20) и государственного задания ЮНЦ РАН (№ АААА-А19-119040390083-6).

[1] A. Basov, L. Fedulova, E. Vasilevskaya and S. Dzhimak, Possible mechanisms of biological effects observed in living systems during ²H/¹H isotope fractionation and deuterium interactions with other biogenic isotopes, *Molecules*, 2019, 24(22), p. 4101, (2019).

[2] L. Liu, C. Yang and Q.-X. Guo, A study on the enthalpy-entropy compensation in protein unfolding, *Biophysical Chemistry*, 84(3), p. 239-251, (2000).

[3] R. Li and C.H. Mak, A Deep Dive into DNA Base Pairing Interactions under Water, *Journal of Physical Chemistry B*, 124(27), p. 5559-55709, (2020).

[4] F. Hase and M. Zacharias, Free energy analysis and mechanism of base pair stacking in nicked DNA, *Nucleic Acids Research*, 44(15), p. 7100-7108, (2016).

[5] A.H. de Vries, B.E. Krenn, R. van Driel, V. Subramaniam and J.S. Kanger, Direct observation of nanomechanical properties of chromatin in living cells, *Nano Letters*, 7, p. 1424, (2007).

[6] A. Svidlov, M. Drobotenko, A. Basov, E. Gerasimenko, A. Elkina, M. Baryshev, Y. Nechipurenko and S. Dzhimak, Influence of Environmental Parameters on the Stability of the DNA Molecule, *Entropy*, 23, p. 1446, (2021).

Влияние изотопного состава воды на регуляцию гомеостатических показателей организма

**Н.В. Яглова¹, С.С. Обернихин¹, М.Е. Диатропов², Е.П. Тимохина¹, В.В. Яглов¹,
М.А. Диатропова¹**

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

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

yaglova@mail.ru

Вероятность изменения функций интегрирующих систем при потреблении воды с модифицированным изотопным составом достаточно высока, поскольку вода составляет 70% организма млекопитающих животных. В нашем исследовании мы провели несколько серий экспериментов на лабораторных животных по изучению реакции эндокринных желез на потребление воды с модифицированным изотопным составом по водороду. Потребление воды с пониженным содержанием дейтерия (10 ppm) уже через сутки вызывало значительные колебания в продукции тиреоидных гормонов, регулирующих интенсивность обменных процессов [1]. Эти результаты дали основание для проведения эксперимента по изучению динамики характеристик температуры тела и терморегуляции у мышей при понижении поступления в организм изотопа водорода дейтерия. Динамика температуры тела является интегративным показателем и определяется такими физиологическими факторами, как: сон/бодрствование, двигательная активность, тонус симпатической нервной системы, концентрации гормонов и др. Изменение температуры «ядра» организма, имеет циркадианный период и целый спектр ультрадианных ритмов. Исследование проведено на самцах мышей линии C57Bl/6 массой тела 25-28 г. Анализировали динамику температуры тела в течении 7 сут потребления воды с разной концентрацией дейтерия (10 и 146 ppm) и суммарную суточную двигательную активность с помощью имплантированных датчиков.

Суточная динамика температуры тела, а также среднесуточная температура тела мышей через 7 сут потребления воды с пониженным содержанием дейтерия не отличались от значений контрольной группы, однако величины ежеминутных изменений температуры тела и средняя величина ежеминутного изменения сократились. Потребление воды с пониженной концентрацией дейтерия вызывало снижение средней спектральной плотности колебаний температуры тела в диапазоне 2-20 мин. При этом наибольшее ее снижение наблюдалось в диапазоне 2-6 мин. С целью охарактеризовать выраженность изменений спектральной мощности в зависимости от периода колебаний было вычислено отношение спектральной мощности колебаний температур тела в диапазоне 10-20 мин (низкочастотная область) к 2-6 мин (высокочастотная область). По сравнению с контрольной группой, у мышей, получающих воду с низким содержанием дейтерия, отношение спектральной мощности ритмов резко увеличилось. Следовательно, высокочастотный диапазон ежеминутных изменений температуры тела более чувствителен к изменению содержания дейтерия в организме. Проведенные нами измерения объема поглощаемого кислорода, характеризующего интенсивность метаболических процессов, не выявили различий между животными, потребляющими воду с пониженным содержанием дейтерия, и контрольной группой. Показатели суммарной двигательной активности также не имели статистически значимых отличий от контроля, и соответственно, не могли вносить вклад в изменения ритмов температуры. Учитывая, что колебания температуры тела в диапазоне 2-20 мин отражают баланс активности симпатического и парасимпатического звеньев вегетативной нервной системы [2], то их изменения можно трактовать и как перестройку регуляционных механизмов в нервной системе, ответственных за поддержание гомеостаза.

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

[1] Яглова Н.В., Обернихин С.С., Тимохина Е.П., Яглов В.В. Реакция гипофизарно-тиреоидной оси на кратковременное изменение содержания дейтерия в организме, Бюлл. экспер. биол. Т. 171, №2, С. 232-234, (2021).

[2] Braulke L.J., Heldmaier G. Torpor and ultradian rhythms require an intact signaling of the sympathetic nervous system. Cryobiology, Vol. 60, N.2, P. 198-203, (2010).

Моделирование протонных проводов в ДНК с участием воды

А.А. Самченко¹, И.В. Савельев¹, А.В. Климов¹, Л.К. Шишкин¹, Л.Н. Юлметова¹, О.О. Полесская¹, А.С. Воронка¹, А.А. Вечер², R. A. Miller¹, Е.В. Наумова³,
М.В. Мьякишев-Ремпель¹

1- DNA Resonance Research Foundation, 6294 Caminito Del Oeste, San Diego, CA, 92111 USA
2- Институт биохимической технологии и нанотехнологии, Российский Университет Дружбы Народов, Ул. Миклухо-Маклая, д. 10/2, Москва, 117198, Россия
3- Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Лаврентьева 13

e-mail: max@dnaresonance.org

Возможности электромагнитной передачи сигналов в живых организмах активно обсуждаются уже более ста лет. Такие сигнальные пути способны обеспечить существенные преимущества по сравнению с известными, в частности химическими сигнальными путями, - по направленности и скорости передачи информации, дальности действия, низким энергетическим затратам. Модель электромагнитной сигнализации привлекательна для объяснения целого ряда явлений, от координации развития сложных многоклеточных организмов до необыкновенно эффективной обработки информации мозгом. Вместе с тем, экспериментальные доказательства существования электромагнитной сигнализации пока недостаточны для однозначного решения вопроса. Одной из основных проблем является недостаточность понимания механизмов, способных обеспечить электромагнитную сигнализацию в биологических системах.

Ранее нами была сформулирована модель, в которой излучение и прием электромагнитных сигналов обеспечивают резонансные структуры в ДНК [1]. Мы предложили два типа возможных электромагнитных резонансов, зависящих от последовательности нуклеотидов. Первый тип резонансов возникает в пуриновых участках ДНК, то есть в стопках пуриновых оснований (А и G): электронные облака соседних ароматических колец перекрываются и образуют единое для всей цепочки пуринов облако делокализованных электронов [2]. Второй тип резонансов, определяемых первичной структурой ДНК, связан с протонными проводами, т.е. непрерывными цепочками водородных связей соединяющих полярные группы азотистых оснований вдоль цепи ДНК. Существование в ДНК таких протонных проводов за счет образования водородных связей было показано нами с помощью методов квантовой химии [1]. Здесь мы рассматриваем молекулярные модели ДНК и предпринимаем попытку выяснить роль воды в формировании протонных проводов, связанных с последовательностями нуклеотидов, в частности рассматриваем возможность влияния на резонансы протонных проводов молекул воды, находящейся в бороздках ДНК.

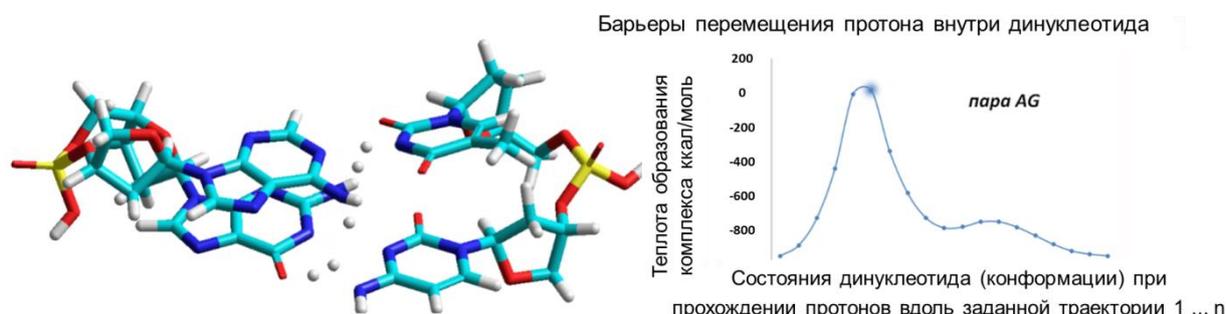


Рис. 1 Продольные водородные связи в ДНК (результаты квантовохимического моделирования динуклеотида).

[1] Savelev, Ivan, and Max Myakishev-Rempel. "Evidence for DNA resonance signaling via longitudinal hydrogen bonds." *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 156 (2020): 14-19.

[2] Savelev, Ivan, and Max Myakishev-Rempel. 2020. "Possible Traces of Resonance Signaling in the Genome." *Progress in Biophysics and Molecular Biology* 151 (March): 23-31. <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2019.11.010>.

- **Методы исследования водных растворов**

Время-разрешенное оптическое зондирование неравновесного сверхкритического состояния в жидкостях при лазерно-плазменном воздействии

Е.И. Мареев^{1,2}, Н.В. Минаев¹, А. П. Свиридов¹ и В.М. Гордиенко^{1,2}
(Список авторов 11 шрифтом, по центру и жирным шрифтом: подчеркнуть докладчика)

1- Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и Фотоника» РАН, Россия, Троицк, Пионерская 2.

2- Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия, Москва, Ленинские горы 1 стр.62.

Mareev.evgeniy@physics.msu.ru

Разработан комплексный метод, основанный на сочетании теневой фотографии и время-разрешенной комбинационной спектроскопии, для мониторинга нестационарного лазерно-индуцированного сверхкритического состояния в молекулярных средах (вода и диоксид углерода). Теневая фотография применяется для восстановления значений давления, а комбинационная спектроскопия в сочетании с молекулярной динамикой [1] - для оценки температуры при лазерном воздействии. Временное разрешение порядка 0,25 нс достигается за счет изменения задержки между силовым импульсом, который генерирует электронную плазму, и зондирующим лазерным импульсом. Варьирование временной задержки между импульсами осуществляется с помощью самодельной электронной схемы цифровой задержки на основе ПЛИС и аналоговой электроники [2]. Предлагаемый метод использовался в жидком диоксиде углерода и воде. При воздействии наносекундного лазерного импульса расчетные температуры и давления (~ 700 К и $\sim 0,5$ ГПа), достигаемые в средах, превышают критические параметры образцов, что, в свою очередь, приводит к переходу в сверхкритическое состояние вещества.

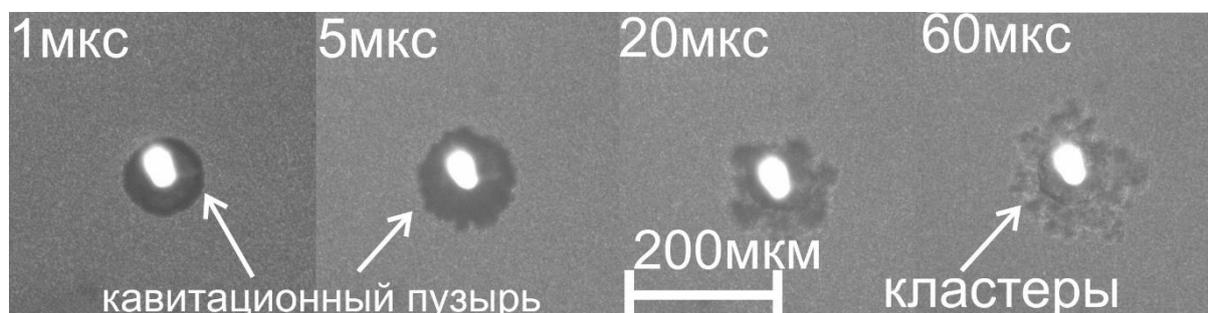


Рис.1. Эволюция кавитационных пузырей в жидком диоксиде углерода (80 бар, 300К) после воздействия наносекундного (6 нс, 400 мкДж) лазерного импульса. Задержки между силовым и пробным импульсом указаны на рисунке

[1] E. Mareev, T. Semenov, A. Lazarev, N. Minaev, A. Sviridov, F. Potemkin, and V. Gordienko. Optical diagnostics of supercritical CO₂ and CO₂-ethanol mixture in the Widom line. *Molecules*, 25(22):5424, (2020).

[2] E. Mareev, N. Minaev, E. Epifanov, I. Tsymbalov, A. Sviridov, and V. Gordienko. Time-resolved optical diagnostics of non-equilibrium supercritical state in molecular media under ns laser-plasma impact, *Optics Express*, 29(21), 33592-33601, (2021)

Бикарбонатные водные растворы, пребывающие в устойчиво неравновесном состоянии – прототип живых систем.

В. Воейков, Е. Буравлева, К. Новиков, О. Яблонская.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Биологической факультет

v109028v@yandex.ru

Природные воды, включая водную основу живых организмов, представляют собой карбонатные водные растворы. В них в том или ином соотношении присутствуют представители семейства углекислоты: $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-}$, среди которых доминирует бикарбонат (HCO_3^-). Углекислота играет важнейшую роль в процессах жизнедеятельности у живых организмов и в разнообразных экологических процессах. Так, при снижении в крови концентрации бикарбоната ниже определенного уровня нарушается клеточное дыхание, что приводит к развитию патологий. Бикарбонаты в таких ситуациях оказывают выраженное терапевтическое действие. Многие существенные свойства природных водных систем, в частности, способность воды к самоочистке обеспечивается присутствием в них карбонатов. Одним из важных и недооцененных пока факторов, определяющих воздействие углекислоты на процессы, протекающие в водных системах является их непосредственное вовлечение в реакции с участием активных форм кислорода (АФК). С использованием метода ЭПР мы обнаружили, что в водных растворах бикарбонатов спонтанно происходит образование супероксидных радикалов. Интенсивность процесса зависит от концентрации бикарбоната, pH раствора, возрастает при освещении. Внесение в водные растворы бикарбонатов солей Fe(II) в микромолярных концентрациях сопровождается вспышкой излучения в видимой области спектра, благодаря присутствию в них активных форм кислорода и карбонатных радикалов. Добавление к бикарбонатным растворам H_2O_2 в субмиллимолярных концентрациях инициирует в них процесс, сопровождающийся усиливаемым люминолом сверх-слабым излучением, длительно существующим в изолированных от контакта с воздухом образцах в течение многих месяцев. На характер этих процессов, спонтанно протекающих в бикарбонатных растворах, оказывают влияние космофизические явления, такие как новолуние, затмение Луны и Солнца и геомагнитные возмущения. Непрерывная генерация АФК и активных форм карбонатов в водных растворах бикарбонатов, неугасающее в течение длительного времени излучение фотонов, свидетельствует, что в них постоянно протекают окислительно-восстановительные реакции, в частности, катализируемое бикарбонатами окисление воды. Т.е. водные растворы бикарбонатов пребывают в устойчиво неравновесном, возбужденном состоянии, которое подразумевает, что эти системы имеют сложную динамическую структуру, обеспечивающую их чувствительность к сверх-слабым внешним воздействиям. Поддержанию такого состояния бикарбонатных водных систем в течение длительного времени требует постоянного притока энергии из окружающей среды. Недавно было обнаружено (G.H. Pollack), сосуществование в водных системах двух водных фаз, между которыми имеется разделение зарядов, обеспечиваемое потреблением из окружающей среды энергии электромагнитных полей низкой плотности, в частности тепловых [1]. Водные системы выступают в роли своеобразных «негэнтропийных трансформаторов», трансформируют энергию низкой плотности в более высоко организованную энергию высокой плотности, в свободную энергию, способную совершать полезную работу. Мы предполагаем, что устойчивое неравновесное состояние живых систем (по Э.С. Бауэру [2]) обеспечивается тем, что они, по существу, представляют собой бикарбонатные водные системы, трансформирующие энергию низкой плотности в свободную энергию высокой плотности.

[1] Дж. Поллак, Четвертая фаза воды (ДМК-Пресс), главы 5, 6 (2021).

[2] Э. Бауэр, Теоретическая биология (М.-Л., Изд. ВИЭМ), с. 32 (1935)

Стохастические осцилляции интенсивности люминесценции с поверхности полимерной мембраны, набухающей в водных растворах солей; зависимость от предварительной обработки жидких образцов с помощью низкочастотного электромагнитного облучения

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

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

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

e-mail: nbunkin@mail.ru

Исследованы образцы воды, а также изотонических водных растворов NaCl и Рингера, подвергнутые в течение 20 минут облучению с помощью антенны в виде плоского конденсатора электромагнитными импульсами длительностью 1 μ s амплитудой 100 mV при различных частотах повторения. Затем в облученных образцах вымачивалась мембрана Нафiona, и была изучена временная зависимость интенсивности люминесценции $I(t)$ с поверхности мембраны при накачке на длине волны 370 нм в геометрии скользящего падения. Интервал между окончанием облучения образцов и началом экспериментов по возбуждению фотолюминесценции составлял примерно 20 минут. При вымачивании в обработанных образцах уровень люминесценции плавно уменьшается вследствие падения приповерхностной плотности сульфогрупп – центров люминесценции. Оказалось, однако, что существует ряд частот повторения импульсов, для которых интенсивность люминесценции носит случайный характер, что проявляется в стохастических осцилляциях $I(t)$. Если экспериментальную установку по изучению люминесценции изолировать от возможных внешних источников излучения с помощью металлического экрана, случайные осцилляции исчезают, и $I(t)$ уменьшается по регулярному закону с хорошей воспроизводимостью. Естественно предположить, что осцилляции $I(t)$ связаны со случайными внешними источниками. Для проверки этой гипотезы мембрана Нафiona вымачивалась в жидкости при одновременном облучении электромагнитными импульсами. При этом осцилляции $I(t)$ возникали, если вектор напряженности электрического поля плоского конденсатора лежал в плоскости мембраны; если вектор напряженности был перпендикулярен поверхности мембраны, скачков $I(t)$ не возникало. Таким образом, осцилляции $I(t)$ возникают при воздействии поляризованного в плоскости мембраны электромагнитного излучения. Показано, что поляризованное излучение возникает при взаимодействии случайно поляризованного внешнего излучения с кластерами из заряженных газовых нанопузырьков, сформированных в однородном электрическом поле плоского конденсатора; в этом случае кластер из нанопузырьков приобретает анизотропные свойства, которые могут сохраняться достаточно долго, поскольку отсутствуют какие-либо механизмы релаксации к сферически симметричной форме кластера. Осцилляции интенсивности объясняются в рамках модели резонансного переноса энергии возбужденного люминесцентного состояния от донора (сульфогруппы) к акцептору, которые находятся на поверхности мемbrane: если при облучении мембраны поляризованной волной меняется расстояние между донором и акцептором, то интенсивность люминесценции будет испытывать осцилляции. Расстояние между донором и акцептором меняется также при облучении мембраны низкочастотным продольным звуком, изгибающего поверхность мембраны.

Набухание полимерной мембраны в водных суспензиях аминокислот в зависимости от изотопного состава

П.Н. Болоцкова², Н.Ф. Бункин^{1,2}, В.А. Козлов^{1,2}, М.А. Окунева², Н.В. Пеньков³

1-Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38
2-Московский Государственный Технический Университет им. Н.Э. Баумана, Россия, 105005 Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1
3-Федеральный исследовательский центр «Пуцинский научный центр биологических исследований Российской Академии наук», Россия, 142290 Московская область, Пушкино, Проспект Науки, д. 3

e-mail: neonlight0097@gmail.com

В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии изучен режим взаимодействия полимерной мембраны Нафиона с различными аминокислотами. Аминокислоты растворялись в физиологических растворах NaCl, приготовленных на основе обычной природной воды (содержание дейтерия равно 157 ± 1 ppm), а также на основе воды, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия ≤ 1 ppm). Эти исследования были мотивированы тем фактом, что когда Нафион набухает в обычной воде, полимерные волокна эффективно «разматываются» в объем жидкости, в то время как в воде, обедненной по дейтерию, эффект разматывания отсутствует. Кроме того, полимерные волокна, размотанные в объем жидкости, подобны внеклеточному матриксу (гликокаликсу) на поверхности клеточной мембраны. Таким образом, взаимодействие аминокислот и полимерной мембраны Нафиона можно рассматривать в качестве модели взаимодействия аминокислот с клеточной мембраной. В данной работе впервые изучена роль размотанных полимерных волокон при взаимодействии аминокислот с поверхностью полимерной мембраны. Оказалось, что при взаимодействии аминокислот с поверхностью мембраны возникают эффекты тушения люминесценции за счет переноса заряда от отрицательно заряженного центра люминесценции (поверхностная сульфогруппа) к положительно-заряженной либо нейтральной аминокислоте. В работе описаны различные динамические режимы, возникающие при набухании мембраны Нафиона в суспензии аминокислот с различным изотопным содержанием, включая эффекты переключения, аналогичные процессам, протекающим в бинарных логических ячейках компьютеров. Оказалось, что динамика набухания мембраны Нафиона и тушения люминесценции аминокислотами различна для физиологических растворов, приготовленных на основе обычной воды и воды, обедненной по дейтерию. Уровень вышедшей на стационарный уровень интенсивности люминесценции в суспензиях аминокислот, приготовленных на основе обычной воды, намного выше, чем для суспензий аминокислот, приготовленных на основе обедненной по дейтерию воды, что связано с эффектом разматывания полимерных волокон в объем жидкости. Таким образом, эффект разматывания играет роль своего рода защитной функции, предотвращающей контакт аминокислот с поверхностью мембраны. Показано, что эффекты тушения / восстановления люминесценции с поверхности полимерной мембраны за счет добавления аминокислот с различной величиной заряда могут быть использованы для создания логической бинарной ячейки на основе Нафиона, который вымачивается в суспензиях аминокислот на основе воды, обедненной по дейтерию.

Малоугловое рассеяние лазерного света в исследовании скорости растворения фармацевтических композиций на различных этапах пробоподготовки

Е. В. Успенская, И. В. Казымова

ФГАОУ ВО «Российский университет дружбы народов»
Кафедра фармацевтической и токсикологической химии медицинского института
117198, ул. Миклухо-Маклая, д.8
uspenskaya_ev@pfur.ru

Исследование свойств рассеянного лазерного света позволяет получить данные о структуре и конформационных изменениях молекулярных и супрамолекулярных систем (СМС). Подтверждено наличие избыточного рассеяния в растворах моносахаридов, обусловленное кластерами, размер которых изменяется в зависимости от содержания воды [1]. Описание гидрационных свойств СМС с помощью одно- и двухкомпонентных кривых затухания сигнала спинового эха Т (2) представлено в [2]. Препараты на основе моногидрата лактозы широко применяются в фармации в качестве разбавителя, обеспечивая совместимость, оптимальные технологические свойства гранулята и улучшенные фармакокинетические свойства готовых лекарственных форм. **Цель работы** – применить метод LALLS для исследования кинетики растворения в воде с природным содержанием ^2H и ddw (deuterium depleted water) лактозы моногидрата, прошедшей различные способы грануляции. **Материалы и методы:** гранулят лактозы моногидрата SuperTab^R30GR нативный, а также образцы, насыщенные различными действующими веществами – растворами антител (АТ) к простатоспецифическому антигену и эндотелиальной NO-синтазе; к интерферону-гамма и плацебо; измеритель дисперсности MasterSizer (MALVERN Instruments). Методика исследования включает регистрацию во времени индикатриссы рассеяния (ИР) при прохождении лазерного света через дисперсную среду с последующим анализом полученных экспоненциальных зависимостей $((1 - \frac{1}{I_0}) - t, c)$ [3].

Результаты и обсуждение: в таблице 1 представлены константы скорости растворения в водных изотопологах исследуемых фармацевтических образцов лактозы на различных этапах пробоподготовки.

Таблица 1. Константы скорости и кинетический изотопный эффект (КИЭ) растворения образцов лактозы (n=3, P=0,95).

Образец*	$(\bar{k} \pm \Delta\bar{k}) \cdot 10^2, \text{c}^{-1}$		$\frac{k_H}{k_D}$
	$^2\text{H} \text{ 140 ppm}$	$^2\text{H} \text{ 4 ppm}$	
лактоза	$1,01 \pm 0,09$	$1,23 \pm 0,08$	1,2
АТ к NO-S	$0,88 \pm 0,08$	$1,23 \pm 0,06$	1,4
АТ к ИНФ-γ	$0,91 \pm 0,07$	$1,68 \pm 0,12$	1,8
плацебо	$1,11 \pm 0,08$	$1,00 \pm 0,06$	0,9

*Образцы изготавливались по особой технологии производства, описанной в [4].

Наибольшие значения КИЭ соответствуют растворению образцов ЛС, полученных в результате псевдооживления гранул лактозы с растворами, насыщенной АТ к NO-S и ИНФ-γ, которые продемонстрировали большую чувствительность к разнице нуклеарных масс D/H в растворителе. **Выводы:** предложена оригинальная методика лазерного контроля качества по показателю «подлинность» водных растворов ЛС, содержащих моногидрат лактозы на различных этапах пробоподготовки, которая может применяться на стадии разработки, в процессе производства, а также с целью улучшения сольубилизационных свойств.

[1] D.L. Sidebottom, Ultraslow relaxation of hydrogen-bonded dynamic clusters in glass-forming aqueous glucose solutions: A light scattering study, Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys, 76, 011505, (2007).

[2] M.A. Babizhayev, G.M. Nikolayev, S.N. Goryachev, et al, Bours J, Martin R. Hydration properties of the molecular chaperone alpha-crystallin in the bovine lens. Biochemistry (Mosc), 68, 1145-55, (2003).

[3] E.V. Uspenskaya, T.V. Pleteneva, I.V. Kazimova and A.V. Syroeshkin, Evaluation of Poorly Soluble Drugs' Dissolution Rate by Laser Scattering in Different Water Isotopologues, Molecules, 26, 601-12, (2021).

[4] K.N. Woods, New insights into the microscopic interactions associated with the physical mechanism of action of highly diluted biologics. Sci Rep, 11, 13774, (2021).

How Erythrocytes Balance Osmotic Stress via Aquaporins

Aysegül Artmann

Aachen University of Applied Sciences, Institute of Bioengineering, Lab. Medical and Molecular Biology,
Heinrich Mussmann Strasse 1, D-52428 Juelich, Germany,

A.Artmann@fh-aachen.de

We all consider water to be THE "elixir of life". Scientists have made important and comprehensive discoveries about water balance and equilibrium in the body. Yet we still do not really understand the role of water in biology and medicine. Across these disciplines, we hear "ground-breaking news" from physicists and chemists about a hidden pool of osmotically inactive water in the human body that forms its own "compartment," protein-bound water. Interdisciplinary groups of scientists began to ask new questions, such as what role this "extra water" plays in our body, what role it has in the function of proteins and enzymes, and last but not least, how exactly water is transported through water channels - Aquaporins (AQPs) [1]. As a physician, biochemist, and physiologist with much experience in red cell research, I have focused my plenary talk for this great conference on how red cells cope with osmotic stress via Aquaporins and will approach this topic from the perspective of these disciplines. Aquaporins are integral membrane proteins forming channels spanning the cell membrane for water and small molecules. They appear in all living organisms, from human cells (organs) to bacteria and even viruses which are receiving special attention in today's CORONA pandemic. In addition to water, they also transport many other small molecules such as glycerol, nitrates and ammonia. The aquaporin family currently includes thirteen members (AQP0-AQP12), which we divide into three subgroups based on their pore selectivity: A) "orthodox Aquaporins AQP 0, 1, 2, 8, and 4-6, B) Aquaglyceroporins, AQP 3, 7, 9, and C) Superaquaporins, AQP11 and 12. Functionally, they are diverse and play important roles in humans in numerous diseases, including non-infectious ones, e.g., cancer, renal dysfunction, neurological disorders, and epilepsy to skin, metabolic, and cardiac failure. AQPs became therefore modern targets for drug development [2]. One disease affecting millions of people worldwide is sickle cell anemia (SCA) caused by only a single gene mutation! Sickle cell anemia occurs in humans below a threshold level of partial pressure of oxygen, followed by the formation of long hemoglobin chains. Water bound to sickle cell hemoglobin S (HbS) is released, resulting in an osmotic imbalance between colloids and blood plasma and water leakage into the blood plasma via AQP channels. In malaria-infected erythrocytes from SCD patients, parasites are killed and the water channel aquaporin 2 is upregulated. The big question is, "What is the role of water in all this, and how exactly is AQP 2 affected?" Physicists "suspect" protein-bound water and water-transporting AQPs playing key roles. Artmann et al. [3] and Pershin [4] found a quantum physics-based temperature transition of hemoglobin (Hb) at body temperature. However, one of the findings of Artmann et al. was that mutant SCD-Hb shows this transition as does normal HbA [5]. In sepsis, which has a high mortality rate, the endotoxin lipopolysaccharide is released [6]. Why do erythrocytes swell in this event and why does total plasma water decrease? If during these events molecular bound water was released, then how and why? What is the role of Aquaporins? There remain "mountains" of scientific questions that we physicians will not at all be able to solve alone. One of the challenges is to decipher the physical processes at work in the hydrate shell of proteins. Finally yet importantly, this very research could provide important clues to completely new therapeutic approaches in the fight against infectious and non-infectious diseases.

References

1. Agre P: Aquaporin Water Channels. *Biosci Rep* 24(3), 2004.
2. Azad AK, Raihan T, Ahmed J, Hakim A, Emon TH, Chowdhury PA: Human Aquaporins: Functional Diversity and Potential Role in Infectious and Non-infectious Diseases. *Front Genet* 12, 2021.
3. Artmann G, Kelemen C, Büldt G, Chien S: Temperature Transitions of Protein Properties in Human RBCs. *Biophys J* 75(6), 1998.
4. Pershin SM: Conversion of ortho-para H₂O isomers in water and a jump in erythrocyte fluidity through a microcapillary at a temperature of 36.6±0.3°C. *Phys Wave Phenom* 17(4), 2009.
5. Artmann GM, Burns L, Canaves JM, Temiz-Artmann A, Schmid-Schönbein GW, Chien S, Maggakis-Kelemen C: Circular dichroism spectra of human hemoglobin reveal a reversible structural transition at body temperature. *Eur Biophys J* 33(6), 2004.
6. Aysegül Artmann: Why is Sepsis an ongoing Clinical Challenge? Lipopolysaccharide Effects on Red Blood Cell Volume. In Artmann GM, Chien S (eds) *Bioengineering in Cell and Tissue Research* 1st ed. Springer Berlin Heidelberg, 2008, pp 497-508.

Низкочастотные акустические воздействия как метод исследования процессов в водных растворах

Г.Н. Фадеев¹, Н.А. Богатов¹, В.С. Болдырев¹, С.А. Фадеева², Н.Н. Кузнецов¹

*1 - Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Москва, Россия
E-mail: gerfad@mail.ru*

*2- Московская государственная академия физической культуры, Малаховка, Россия
E-mail: matakovasa@mail.ru*

Акустическое воздействие, создаваемое низкочастотными гармоническими колебаниями, заметно влияет на кинетику сонохимических процессов в водных растворах. Исследования действия частотных колебаний стали привлекать достойное внимание лишь после появления нелетального химического оружия. До этого времени ни в нашей стране, ни за рубежом не обращалось достаточного внимания на работы химиков в области исследования механизма действия колебаний частот звукового и начала звукового диапазонов. Считалось, что слишком мал энергетический эквивалент колебаний, хотя с глубокой древности известно неблагоприятное воздействие шума на человека. Проводимые нами исследования опираются на теорию неразвитой кавитации и представлений о положительной и отрицательной гидратации ионов в водных растворах, развитых в трудах О.Я. Самойлова и коллег. Систематические комплексные эксперименты, проводимые на кафедрах «Химия» и «Физика» им. Н.Э. Баумана, позволили выяснить существенные особенности переноса акустической энергии и эффективность её воздействия на механизмы химических реакций в поле акустических гармонических колебаний. Поступающая энергия звуковой волны меняет состояние не только растворителя, но и находящихся в нем молекул и ионов. В данном докладе представлены основные результаты, полученные в исследовании окислительно-восстановительных процессов в водных растворах неорганических и биохимически активных органических соединений.

Окислительно-восстановительное диспропорционирование молекул галогенов в водном растворе. Выявлены оптимальные частоты для сонохимических окислительно-восстановительных процессов диспропорционирования галогенов в водных растворах.

Экспериментально найдено изменение скорости окислительно-восстановительных процессов с изменением молекул галогенов в поле низкочастотных гармонических воздействий.

Установлен экстремальный характер зависимости происходящих сонохимических превращений молекул галогенов от частоты и интенсивности акустического воздействия.

Определено влияние интенсивности воздействия и состава водно-органической среды на сольватацию и скорость их взаимодействия.

Разработана методика использования низкочастотного воздействия для увеличения скорости химических процессов (эмульгирования, растворения, диспергирования и т. п.).

Катализированный окислительно-восстановительный процесс в системе: метиленовый синий и аскорбиновая кислота.

Определены особенности сонохимического процесса окислительно-восстановительной реакции метиленового синего с аскорбиновой кислотой.

Выделены и охарактеризованы промежуточные формы метиленового синего в реакции с аскорбиновой кислотой.

Изучено влияние кислорода на процесс обратимого восстановления и окисления различных форм метиленового синего.

Предложен механизм действия метиленового синего в борьбе с метгемоглобинемией, вызываемой COVID-19.

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

Изучение специфических ионных эффектов в водных растворах солей щелочных металлов при возбуждении токов смещения и проводимости в гигагерцовом диапазоне

Н.Ф. Бункин^{1,2}, Р.Ю. Герасимов²

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

e-mail: r.guerassimov@mail.ru

Исследования молекулярных процессов, проходящих в воде и водных растворах солей при облучении на частотах гигагерцового диапазона, является важным направлением диэлектрической спектроскопии. Эффекты, связанные с откликом системы на внешнее электромагнитное поле, описываются с помощью комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon = \epsilon' - i\epsilon''$, где действительная часть ϵ' описывает "способность" среды поляризоваться внешним полем, а мнимая часть ϵ'' описывает потери энергии, связанные с преобразованием в тепло. Учет ионной компоненты приводит к незначительному уменьшению действительной части диэлектрической проницаемости за счет упорядочивания молекул воды в гидратных оболочках. Кроме того, необходимо учитывать ток проводимости, обусловленный ионной компонентой. Подвижность ионов в жидкости зависит от среднего числа молекул воды, входящих в первую гидратную сферу иона. Действительно, ионы подразделяются на структуро-образующие и структуро-разрушающие по отношению к гидратной оболочке, что отражено в так называемой серии Хоффмайстера. Ионы первого типа эффективно притягивают молекулы воды в гидратной оболочке, что приводит к повышению устойчивости этой оболочки, а для ионов второго типа гидратная оболочка не устойчива. В качестве исследуемых солей были выбраны LiCl, NaCl и KCl с концентрациями 10^{-3} , 10^{-2} и 10^{-1} М. При этом ионы Li⁺ и Na⁺ - структуро-образующие, в то время как K⁺ занимает в серии Хоффмайстера промежуточное положение между структуро-образующими и структуро-разрушающими ионами. В процессе раскочки внешним полем гидратная оболочка может "удерживаться" структуро-образующим ионом, что приведет к росту эффективной массы частицы «ион – гидратная оболочка». Очевидно, что этот эффект пропадает для структуро-разрушающих ионов. В данной работе жидкий образец помещался в конденсатор, к которому прикладывалось напряжение на частотах 1995, 2000 и 2005 МГц с полосой несколько МГц. Таким образом, ячейка с жидким образцом представляла собой излучатель квазимонохроматической волны, сигнал которой принимался в ближней зоне широкополосной антенной, и спектр сигнала анализировался в зависимости от концентрации и типа ионов. Было получено заметное отличие спектральных плотностей излученной жидким образцом волны для исследованных катионов на всех частотах. Полученные результаты могут быть интерпретированы в рамках модели структуро-образующих и структуро-разрушающих ионов.

Распределение спектральных параметров комбинационного рассеяния света межмолекулярных колебаний воды 183 см^{-1} в частотных координатах и затухающие колебания

А.В. Крайский¹, Н.Н. Мельник², А.А. Крайский³

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

3- Независимый исследователь

kraisklav@lebedev.ru

Представлены результаты исследований свойств спектров комбинационного рассеяния света на межмолекулярных колебаниях воды в области частот 50 см^{-1} – 320 см^{-1} . В [1 – 4] было показано, что для каждой из двух полос колебаний (50 см^{-1} и 183 см^{-1}) частоты положения максимумов полос их ширины от спектра к спектру достаточно хаотически изменяются, но для каждой из полос между положением максимума полосы и её шириной наблюдается корреляция [1-2]. Квадраты этих величин связаны линейной зависимостью [3]. Поэтому мы рассматриваем их в частотных координатах: квадрат ширины полосы – квадрат положения максимума. Из параметров линейной зависимости определяется собственная частота осцилляторов, связанных с полосой, которая совпадает с частотой ИК поглощения, однородная ширина колебания и коэффициент неоднородного уширения [3]. Эти точки при достаточно большом количестве спектров занимают в спектральных координатах некоторую область, в которой они распределены неоднородно [4]. Эта совокупность точек может аппроксимироваться общей линейной зависимостью, из которой можно определить параметры эффективного осциллятора. Обнаружено, что область разделяется на 2 части полосой, в которой практически нет спектральных точек [4]. Точки, в свою очередь, группируются возле нескольких прямых. Здесь для ВЧ полосы 184 см^{-1} рассматривается совокупность представленных в [4] 51 точек совместно с семью точками, представленными в [3] и с добавлением 7 точек другой серии измерений. Эта совокупность 65 точек позволила уточнить представленное в [4] распределение. В частности, частотная щель сохранилась, но она стала уже по оси квадратов частот, и ее края стали практически параллельными. В настоящем докладе в спектральных координатах рассмотрена аппроксимация всей совокупности 65 спектров линейными зависимостями с угловыми коэффициентами, лежащими в окрестности значения -0.186 , в пределах изменения этого коэффициента не более 10%. Разбиение на семейства точек проводилось при рассмотрении ряда значений наклонов в этом интервале по группировке их в статистически независимые кластеры по специально разработанному нами для этих целей алгоритму. Практически 85% от общей совокупности точек сгруппировались в семейства, соответствующие затухающим осцилляторам с близкими характерными параметрами. Собственные частоты трех семейств, лежащих выше частотной щели, выше частот семейств, лежащих ниже частотной щели, включая и границы щелей. Точки, лежащие выше пустой полосы при той же ширине, что и нижние, имеют более высокие частоты и, видимо, относятся к состояниям воды с более жесткими связями.

[1] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, Временные изменения полного числа осцилляторов и корреляция ширины и положения максимума линии межмолекулярных колебаний в водном растворе перекиси водорода, Краткие сообщения по физике ФИАН, №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).

Взаимосвязь самоорганизации, физико-химических, спектральных и биологических свойств водных композиций на основе N-(фосфонометил)-глицина и янтарной кислоты в интервале низких концентраций

И.С. Рыжкина

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ Казанский научный центр РАН,
Российская Федерация, 420088, Казань, ул. Акад. Арбузова, 8.
E-mail: irina.s.ryzhkina@mail.ru*

В развитие ранее установленных физико-химических закономерностей немонокотных концентрационных зависимостей свойств и биоэффектов разбавленных водных растворов биологически активных веществ [1] изучена самоорганизация, физико-химические свойства (удельная электропроводность, поверхностное натяжение), УФ-поглощение и флуоресценция растворов регулятора роста растений янтарной кислоты (ЯК), гербицида Раундап на основе N-(фосфонометил)-глицина и композиций Раундап/ЯК, используемых в сельском хозяйстве для снижения токсического действия Раундапа на культурные растения и окружающую среду [2-5]. Композиции Раундап/ЯК изучены в интервале концентраций гербицида $1 \cdot 10^{-19}$ - $1 \cdot 10^{-1}$ г·л⁻¹ при постоянных концентрациях ЯК $1 \cdot 10^{-3}$ г·л⁻¹ (серия 1) и $1 \cdot 10^{-13}$ г·л⁻¹ (серия 2). Сравнение немонокотных концентрационных зависимостей размера и ζ -потенциала дисперсной фазы, свойств и биоэффектов систем 1 и 2 показало, что эти композиции значительно отличаются по способности к самоорганизации и поверхностно-активным свойствам, что в совокупности может обуславливать их существенные различия в степени вредного влияния на гидробионты и высшие растения. Воздействие композиций серии 1 сопровождается уменьшением вредного влияния на выбранные биотест-объекты по сравнению с гербицидом, а серии 2 – его практически полным устранением в отношении многоклеточных организмов (рачки и корни пшеницы) и незначительным воздействием на одноклеточные гидробионты (инфузории и водоросли). Установлено, что воздействие на гидробионты композиций серии 2 связано с образованием отрицательно заряженной дисперсной фазы, сопровождающимся увеличением интенсивности флуоресценции в области 300-360 нм (λ_{ex} 225 нм). Впервые установлена взаимосвязь интенсивности флуоресценции (λ_{ex} 225 нм, λ_{em} 340 нм) и параметров дисперсной фазы (наноассоциатов) разбавленных водных систем ЯК, Раундапа и Раундап/ЯК, свидетельствующая о способности наноассоциатов поглощать и испускать энергию в УФ области. Полученные данные показывают, что когерентное немонокотное изменение интенсивности флуоресценции, физико-химических свойств и биоэффектов связано с перестройкой наноассоциатов по мере разбавления систем, что может быть положено в основу прогнозирования биоэффектов. Использование флуоресценции при изучении разбавленных водных систем биологически активных веществ расширяет доказательную базу физико-химического подхода, дающего научное обоснование значимых немонокотных изменений биоэффектов в интервале низких концентраций, Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-03-00069).

[1] A.I. Konovalov, I.S. Ryzhkina, Highly diluted aqueous solutions: formation of nanosized molecular assemblies (nanoassociates). *Geochem. Int.* 52, 1192-1210, (2014). <https://doi.org/10.1134/S0016702914130072>.

[2] 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. Konovalov, 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>.

[3] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, S. Yu. Sergeeva, L. A. Kostina, D. A. Sharapova, M. D. Shevelev and A. I. Konovalov, 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>.

[4] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, L. A. Kostina, D. A. Sharapova, M. D. Shevelev, E. R. Zainulgabidinov, A. M. Petrov and A. I. Konovalov, 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>

[5] I. S. Ryzhkina, L. I. Murtazina, L. A. Kostina, I. S. Dokuchaeva, T. V. Kuznetsova, A. M. Petrov and A. I. Konovalov, 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>

Кавитация повышает отношение орто/пара-Н₂О изомеров в воде и снижает её вязкость

С.М. Першин

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

Известно [1], что коллапс кавитационных пузырьков в воде и водных растворах сопровождается высокоэнергетическими процессами: диссоциацией и ионизацией молекул (Н₂, N₂, Н₂О), а также свечением в широком диапазоне спектра (до 200 нм). Экстремальные условия при этом коллапсе: высокая температуры (десятки тысяч градусов) и давление (сотни атмосфер) обеспечивают синтез новых молекул - оксиды азота (ННО₂₍₃₎), пероксид водорода (Н₂О₂) и др. в нанометровом реакторе. Оставалось неясным влияние этих процессов на орто/пара (О/П) отношение спиновых изомеров Н₂О, что является предметом сообщения.

Кавитационную обработку [2] дистиллированной воды (~0.5 ppm примесей) проводили столкновением встречных струй. После нагрева воды до 60°C из-за кавитации при многократных циклах столкновений воду охлаждали до 4°C и хранили в емкости без воздушного пузыря. О/П отношение спиновых изомеров Н₂О изучали методом низкочастотной поляризационной спектроскопии вращательных переходов спиновых изомеров при четырёхволновом смещении (CARS technique) [3] двух встречных пучков лазера в кювете с водой. Прямой эксперимент по изменению концентрации орто-Н₂О относительно дистиллированной воды проводили на томографе (МРТ технология), который выделяет сигнал изомеров орто-Н₂О [4] по релаксации магнитного момента обоих протонов.

Лазерная спектроскопия показала [3], что в воде комнатной температуры О/П=1:1. Это значение существенно меньше равновесного (3:1) к которому вода как неравновесная жидкость стремится при любом воздействии с энергией выше спиновой конверсии. Так повышение температуры до 60°C увеличивает О/П до 2:1 [3]. Заметим, что при 60°C разрушаются льдоподобные структуры оболочек гидратации молекул многоатомных спиртов [5], а также снижается вязкость воды [6] (Рис.1 а).

Впервые нами [3] было установлено, что кавитационная обработка воды [2] увеличивает число орто-Н₂О изомеров на 12-15%, что подтвердилось в экспериментах на томографе [4]. Существенно, что достигнутое повышение О/П отношения снижает вязкость воды так, что в этой воде растворяются почечные камни оксалата кальция [7], а также растут кристаллы (лизоцима) другой морфологии [8] (Рис.1 б, в). Отсюда было сделано предположение, что О/П отношение является ключевым фактором снижения вязкости воды. Наиболее значимое снижение вязкости водной суспензии молекул гемоглобина при повышении его концентрации было измерено ранее (G. Artmann, 1998) в окрестности температуры 37°C [9] (Рис.1 г). Механизм наблюдаемых явлений обсуждается.

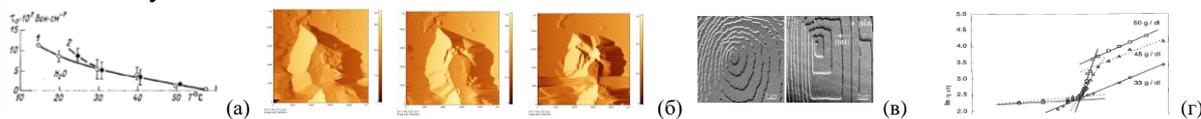


Рис.1. Снижение вязкости воды (а) и суспензии гемоглобина (г), разрушение оксалата кальция (б), кристаллы лизоцима (в).

[1] М.А. Маргулис, Сонолюминесценция, УФН, т. 170(3), с. 263-287 (2000) DOI: 10.3367/UFN.0170.200003c.0263
[2] B. Holloway, M. Holloway, US patent 6,521,248,
[3] S.M. Pershin, A.F. Bunkin, Temperature Evolution of the Relative Concentration of the H₂O ortho/para Spin Isomers in Water Studied by Four-Photon Laser Spectroscopy, Laser Phys. 19(7), 1410-1414, (2009)
[4] S. M. Pershin, A. F. Bunkin, N. V. Anisimov, and Yu. A. Pirogov, Water Enrichment by ¹⁷O ortho-Isomer: Four-Photon and NMR Spectroscopy, Laser Physics, 19(3), pp. 410-413 (2009)
[5] J. G. Davis, K. P. Gierszal, PingWang & Dor Ben-Amotz, Water structural transformation at molecular hydrophobic interfaces, Nature, vol. 491, 582-585 (2021); doi:10.1038/nature11570
[6] Н.Ф. Бондаренко, Физика движения подземных вод, стр.61, Гидрометеоздат, Ленинград, с.216 (1973)
[7] N.V. Gvozdev, E.V. Petrova, T.G. Chernevich, O.A. Shustin, L.N. Rashkovich, Atomic-force microscopy of growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate (COM) Crystals, Journal of Crystal Growth, 261, 539-548 (2004).
[8] A.F.Bunkin, S.M.Pershin and L.N.Rashkovich, Influence of Water Hbond Structure on Crystallization Protein Lysozyme from Aqueous Solution, Optics and Spectroscopy, 96(4), 568-571 (2004).
[9] G.M. Artmann, C. Kelemen, D. Porst, G. Buldt, and S. Chien, Temperature Transitions of Protein Properties in Human Red Blood Cells: Biophys. J., 75, 3179 (1998).

Наноразмерные светорассеивающие частицы в водных и неводных растворах

А.В. Орлова¹, Т.В. Лаптинская², Л.О. Кононов¹

1- Институт органической химии им Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Ленинский пр-т, 47.
2- Физический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 2.

zzzoka@gmail.com

В статьях [1], посвященных динамическому рассеянию света (ДРС) растворами низкомолекулярных веществ, обычно обсуждаются мезоразмерные светорассеивающие частицы, в то время как наноразмерные светорассеивающие частицы упоминаются лишь вскользь. Нами обнаружено, что растворы некоторых низкомолекулярных веществ, содержат только наноразмерные светорассеивающие частицы; в экспериментах ДРС этому соответствует унимодальная корреляционная функция флуктуаций интенсивности рассеянного света (рис. 1) [2–5]. При изменении концентрации или смене растворителя в ДРС может появиться вторая (медленная) мода корреляционная функция, соответствующая мезоразмерным светорассеивающим частицам.

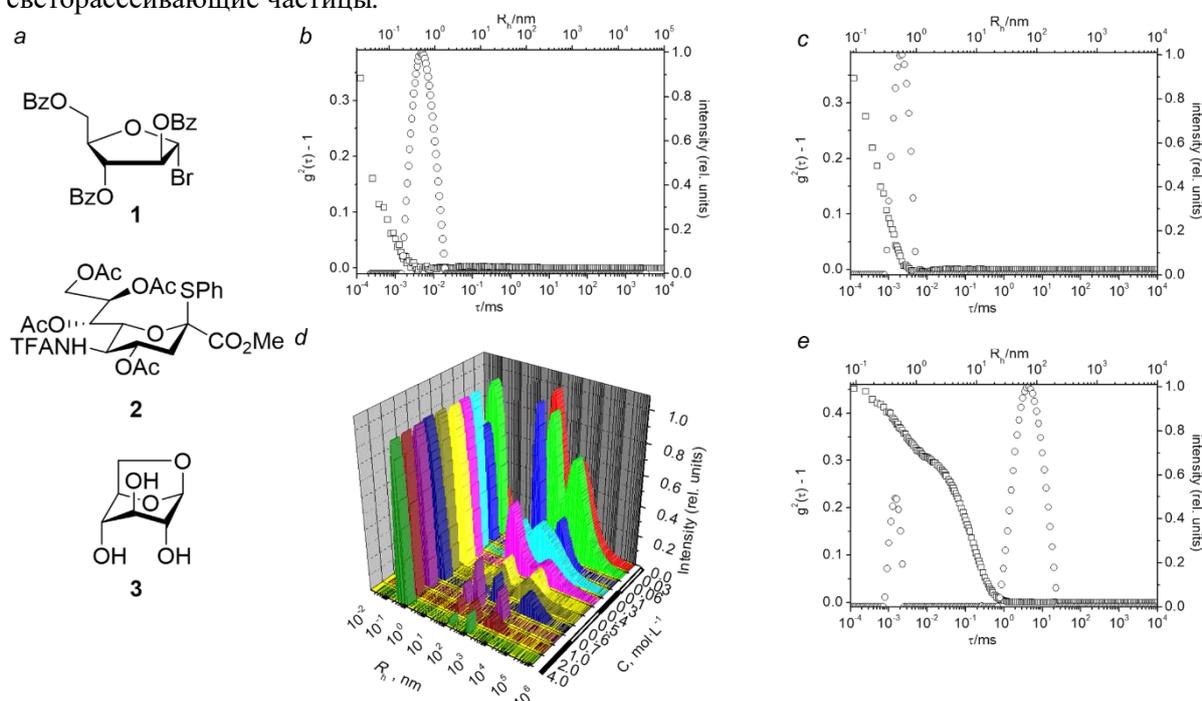


Рис. 1. Структуры исследуемых соединений (а). Корреляционные функции и распределения по размерам для 100 мМ растворов **1** в MeCN (с) и 1,2 дихлорэтане (е) [5], для 86 мМ раствора **2** в MeCN (b) [4]. Зависимость распределения по размерам для водных растворов **3** от концентрации (0.03–4 М) (d) [3].

- [1] D. Rak, and M. Sedláč, On the mesoscale solubility in liquid solutions and mixtures, *J. Phys. Chem. B*, 123, 1365-1374 (2019) and references cited therein.
[2] L.O. Kononov, N.N. Malysheva, A.V. Orlova, A.I. Zinin, T.V. Laptinskaya, E.G. Kononova, and N.G. Kolotyrykina, Concentration dependence of glycosylation outcome: a clue to reproducibility and understanding the reasons behind, *Eur. J. Org. Chem.*, 1926-1934 (2012).
[3] A.V. Orlova, R.R. Andrade, C.O. da Silva, A.I. Zinin, and L.O. Kononov, Polarimetry as a tool for the study of solutions of chiral solutes, *ChemPhysChem*, 15, 195-207 (2014).
[4] A.V. Orlova, T.V. Laptinskaya, N.N. Malysheva and L.O. Kononov, Light scattering in non-aqueous solutions of low-molecular-mass compounds: Application for supramolecular analysis of reaction solutions, *J. Solution Chem.*, 49, 629-644 (2020).
[5] A.V. Orlova, D.A. Ahiadorme, T.V. Laptinskaya, and L. O. Kononov, Supramolecular analysis of 2,3,5-tri-*O*-benzoyl- α -D-arabinofuranosyl bromide solutions in different solvents: supramolecular aggregation of solute molecules in 1,2-dichloroethane mediated by halogen bonds, *Russ. Chem. Bull.*, 70, No. 11, in press (2021).

Исследование влияния высокоразбавленных растворов на оптические свойства лактозы с помощью ТГц спектроскопии

А. Баранова, А. Лыкина, Д. Антонова, О. Смолянская

Университет ИТМО, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, лит.А, 197101

aalykina163@gmail.com

Лактоза является часто используемым компонентом фармацевтических препаратов в таблетированной форме. В связи с этим она является популярным объектом исследования и часто подвергается различным модификациям. В частности, и известно, что в процессе растирания лактозы с активным фармацевтическим ингредиентом меняется её структура [1]. Были показаны конформационные изменения лактозы в процессе её насыщения водными растворами, полученным путём многократного разбавления раствора антител (Abs) к интерферону -гамма (IFN- γ) в сочетании с вибрационными воздействиями [2].

В настоящем исследовании проводилась оценка влияния различных водно-спиртовых растворов на оптические свойства лактозы моногидрата в терагерцовом (ТГц) диапазоне частот. Для этого лактозу насыщали в установке псевдооживленного слоя следующими растворами: водно-спиртовой раствор высокого разведения Abs к IFN- γ , водно-спиртовой раствор высокого разведения глицинового буфера (GB) и водно-спиртовой раствор, подвергнутый всем манипуляциям, применяемым при приготовлении растворов высоких разведений, но вместо исходного вещества использовалась вода (технологический контроль). Образцы в высоком разведении подвергались последовательному многократному разбавлению при специфических условиях.

Теоретическая концентрация вещества в конечном растворе не более $2,5 \times 10^{-24}$ мг / мл. В качестве дополнительного контроля использовали лактозу, которую не насыщали никакими растворами (интактная лактоза). Перед измерением исследуемые порошки прессовались в таблетки диаметром 5 мм, толщиной 0,914–3,327 мм.

В данной работе образцы были исследованы с помощью ТГц спектрометра TeraPulse4000 (TeraView, UK) в режиме на пропускание. В приборе использовался лазер с длиной волны 800 нм, частотой 80 МГц и длительностью импульса 90 фс.

Регистрировались спектральные данные в диапазоне от 0,1 ТГц до 3,0 ТГц. Идентификация и сравнение образцов по их оптическим характеристикам было выполнено с помощью метода главных компонент.

На основании результатов было установлено, что в спектрах поглощения всех образцов присутствуют основные признаки α - и β -аномеров моногидрата лактозы (пики поглощения при 0,53, 1,38 ТГц для α -лактозы и 1,20, 1,8–2,0 ТГц для β -лактоза). В результате анализа с помощью метода главных компонент было показано, что по проекции спектра на плоскость пространства главных компонент интактная лактоза отличается от всех остальных образцов лактозы, которые были подвергнуты процессу насыщения. Кроме того, было обнаружено, что образцы лактозы, насыщенные высоким разведением Abs к IFN- γ и высоким разведением GB, в пространстве главных компонент отличны от лактозы технологического контроля. Таким образом, было показано, что насыщение лактозы водно-спиртовыми растворами высоких разведений изменяет её оптические свойства.

[1] D. Kalliantas, M. Kallianta, K. Kordatos and C.S. Karagianni, Micro-nano particulate compositions of Hypericum perforatum L in ultra high diluted succussed solution medicinal products, Heliyon, 7, e06604, (2021).

[2] M. Morozova, A. Koldina, T. Maksimova, A. Marukhlenko, I. Zlatsky and A. Syroeshkin, Slow quasikinetic changes in water-lactose complexes during storage, International Journal of Applied Pharmaceutics, pp. 227–232A, (2021).

Лазерная скаттерометрия органических коллоидных растворов

Игнатенко Д.Н.¹, Шкирин А.В.^{1,2}, Чириков С.М.², Гудков С.В.¹

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

2- *Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва*

E-mail: DmitriyEK13104@yandex.ru

Автоматизация технологических процессов требует постоянного мониторинга состава и физических свойств жидкостей и их смесей на наиболее важных этапах обработки. Экспресс анализ, использующий традиционные физико-химические методы, затруднен в том случае, если анализируемый продукт находится в полидисперсном состоянии, т.е. содержит частицы различного размера и формы. Скаттерометрия, т.е. измерение характеристик светорассеяния в дисперсной среде, находит возрастающее применение при разработке надёжных и универсальных приборов неинвазивного контроля микрофизических параметров жидкостных дисперсных систем в реальном времени. Например, в работе [1] сообщается о разработке недорогих волоконных датчиков, измеряющих обратное рассеяние (диффузное отражение) многократно рассеивающих жидкостей. Кроме того, аналогичные датчики могут быть использованы, например, для измерения содержания жира в молоке [2]. Отметим, что в [3] предложены лазерный метод определения расхода и состава движущихся жидкостей на основе детектирования импульсов оптической экстинкции от дисперсных компонентов с помощью рандомизированных волоконно-оптического жгутов. Известно, что поляриметрическая скаттерометрия, основанная на измерении угловых зависимостей элементов матрицы рассеяния света (МРС), позволяет определять количество и распределение частиц по размерам, а также отличать сплошные частицы от кластеров, состоящих из более мелких частиц. Этот метод успешно применяется для анализа различных биоорганических дисперсных систем, таких как молоко, почвенные суспензии, белковые растворы и другие [4-7].

В нашей работе показано, что лазерная поляриметрическая скаттерометрия позволяет решить задачу одновременного экспрессного определения содержания жира и белка в молоке и, таким образом, может рассматриваться как перспективный метод для разработки удобных и недорогих анализаторов дисперсного состава жидких продуктов на производственных линиях [8]. Вдобавок, нами предложена конструкция датчика дисперсного состава молока, основанного на основе спектральной многоугловой скаттерометрии с использованием набора из четырех лазерных диодов, работающих на разных длинах волн в диапазоне от ультрафиолетового до инфракрасного излучения.

[1] Meeten, G. H., and P. Wood. Optical fibre methods for measuring the diffuse reflectance of fluids // Meas. Sci. and Tech., 4(6), 643-648, 1993.

[2] Crofcheck, C. L., F. A. Payne, C. L. Hicks, M. P. Mengüç, and S. E. Nokes. Fiber optic sensor response to low levels of fat in skim milk // J. Food Process Eng., 23(2), 163-175, 2000.

[3] Kirsanov, V.V., Shkirin, A.V., Pavkin, D.Y., Ignatenko, D.N., Danielyan, G.L., Khakimov, A.R., Bunkin, N.F. Laser Fluorescence and Extinction Methods for Measuring the Flow and Composition of Milk in a Milking Machine // Photonics, 8, 390, 2021.

[4] Crofcheck C.L. et al, Effect of Fat and Casein Particles in Milk on the Scattering of Elliptically Polarized Light // Transactions of the ASAE, 48(3), 1147-1155, 2005.

[5] Bunkin N.F. et al, Identification of Organic Matter Dispersions Based on Light Scattering Matrices Focusing on Soil Organic Matter Management // ACS OMEGA, 5(51), 33214–33224, 2020.

[6] Ding H. et al, Angle-resolved Mueller matrix study of light scattering by B-cells at three wavelengths of 442, 633, and 850 nm // Journal of Biomedical Optics, 12(3), 034032, 2007.

[7] Chirikov S.N., Shkirin A.V. Determination of the Disperse Composition of a PbO Suspension Containing Aggregates of Particles of Lamellar Shape by the Laser-Polarimetry Method // Opt. Spectrosc., 124, 575– 584, 2018.

[8] Shkirin, A.V.; Ignatenko, D.N.; Chirikov, S.N.; Bunkin, N.F.; Astashev, M.E.; Gudkov, S.V. Analysis of Fat and Protein Content in Milk Using Laser Polarimetric Scatrometry // Agriculture, 11, 1028, 2021.

Водные растворы перхлората натрия при высоких температурах и давлениях.

Г.В. Бондаренко

Институт экспериментальной минералогии Российской академии наук, Черноголовка, Россия

bond@iem.ac.ru

Водные растворы электролитов всегда привлекают внимание из-за их значительного участия во многих природных и промышленных процессах. Важно понять каким образом такие термодинамические параметры как давление, температура и концентрация растворенных электролитов влияют на наиболее характерную особенность водных систем – водородные связи между молекулами воды. Особенно интересны растворы NaClO_4 , т.к. перхлорат ион оказывает существенное влияние на сетку водородных связей в воде, разрушая ее.

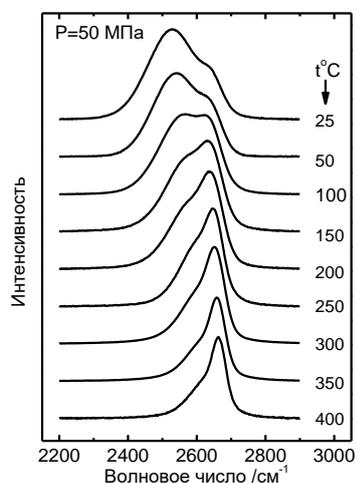


Рис.1. Спектры комбинационного рассеяния раствора NaClO_4 в H_2O

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света был изучен раствор NaClO_4 в H_2O при температурах до 400°C и постоянном давлении 50MPa (рис.1.). Концентрация NaClO_4 в растворе составляла 2 мольных %. Выполнен анализ полосы OD-колебаний молекулы H_2O , который показал, что контур полосы состоит из двух компонентов – низкочастотного и высокочастотного. Определены температурные зависимости параметров этих компонентов (положения максимумов, полуширина, интегральные интенсивности в условных единицах). Для количественной оценки мольной доли связанных OD-групп в зависимости от температуры водного раствора использовался простой подход [1] Показано, что в водной части раствора при температуре 120°C система преодолевает перколяционный порог, в результате чего, имеет место качественное изменение непрерывной трехмерной сетки водородных связей. Выше этой температуры вода существует в виде кластеров конечных размеров.

[1] G.V. Bondarenko and Yu.E. Gorbaty, Hydrogen bonding in aqueous solution of NaClO_4 , *Molecular Physics*, 109, 783-788, (2011).

Водяной аэрозоль, обработанный инфракрасным излучением, влияет на физико-химические свойства воды и биологические объекты

О.И. Яблонская¹, В.Л. Воейков², Е.В. Буравлёва², А.В. Трофимов¹, К.Н. Новиков², В.А. Меньшов¹

¹ *Институт Биохимической Физики им. Н. М. Эмануэля РАН*

² *Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова*

olga.yablonsky@gmail.com

Водяной аэрозоль (пар) хорошо поглощает в инфракрасной (ИК) области спектра [1]. К тому же было продемонстрировано, что ИК-излучение способствует образованию так называемых зон эксклюзии (exclusion zones, EZ) на границах раздела между гидрофильными поверхностями и водой [2]. EZ-вода по своим свойствам значительно отличается от свойств объемной воды и является естественной средой, в которой протекают все биологические процессы в клетках и межклеточном пространстве.

В нашем исследовании мы использовали обработанный ИК излучением с длиной волны около 4000 нм водяной аэрозоль в качестве посредника для изменения физико-химических свойств воды и буферов, и для воздействия на биологические объекты, среди которых ферменты и кровь. Окислительно-восстановительный потенциал и поверхностное натяжение уменьшились в образцах деионизированной воды и минеральной воды, обработанных облученным ИК водным аэрозолем, в то время как диэлектрическая проницаемость увеличилась в таких образцах воды. После такой обработки карбонатного и фосфатного буферов их буферная способность против подкисления и выщелачивания значительно увеличилась. В образцах воды, обработанных необлученным влажным воздухом, таких изменений не наблюдалось. Таким образом, после обработки исследуемых водных систем водяным аэрозолем, подвергающимся ИК-облучению, их свойства меняются, делая их свойства более похожими на воду EZ.

В качестве биологических объектов использовали щелочную фосфатазу и пероксидазу, которые подвергали повреждающим воздействиям, таким как нагревание и окисление. Использование ИК-обработанного водяного аэрозоля до или после инактивации позволило частично сохранить активность прошедших инактивацию ферментов.

Другим биологическим объектом была частично цельная кровь с осажденными эритроцитами. Нами была исследована люцигенин-зависимая хемилюминесценция и миграционная активность фагоцитов при условии обработки крови ИК-облученным водяным аэрозолем. Полученные результаты показывают, что обработка крови ИК-облученным водяным аэрозолем способствовала усилению выработки активных форм кислорода лейкоцитами и усиливала их миграционную активность.

Исходя из того, что ИК излучение способствует образованию EZ-воды, обладающей наиболее близкими параметрами водной среды в живых системах, полученные нами данные позволяют предположить, что обработка объектов ИК-облученным водяным аэрозолем является более эффективным методом преобразования физико-химических и биологических свойств этих систем, чем непосредственное облучение объектов инфракрасным излучением.

1. Carlon, H. R. Aerosol spectrometry in the infrared. *Appl Opt* **1980**, 19(13), 2210-2218.

2. Chai, B.; Yoo, H.; Pollack, G. H. Effect of radiant energy on near-surface water. *J Phys Chem B* **2009**, 113(42), 13953-13958.

Terahertz Aqueous Photonics

X.-C. Zhang¹, Y. E¹, L.L. Zhang², C.L. Zhang², A. Tcypkin³, and S. Kozlov³,

¹ *University of Rochester, Rochester, USA;*

² *Capital Normal University, Beijing, China;*

³ *ITMO University, St. Petersburg, Russia.*

Email: zhangxc@rochester.edu

Matter can exist in four distinct states in everyday life: solid, liquid, gas, and plasma. Three of the four states—solids, gases, and plasmas—have been used as sources of THz wave for decades; however, the use of liquids, especially water and aqueous solutions, as THz wave emitters is extremely limited. This may be due to the high absorption of liquid water in THz range. Moreover, it is reasonable to expect that liquids should provide unique properties if they could be harnessed as THz sources. Specifically, liquids have a comparable material density to that of solids, meaning that laser pulses over a certain area will interact with three orders more molecules than an equivalent cross-section of gases. This makes liquids very good candidates for the study of high-energy-density plasma. A successful investigation in THz generation from liquid water will complete the last piece of the matter phase puzzle for THz sources. New physics will be developed to fully characterize this process in liquids, especially in water and related materials, to support new THz wave science, technology and applications.

The study of aqueous solutions as THz wave emitters is a new topic in THz community. In contrast with solid and gas targets, flowing liquids, especially water, could be unique candidates for the emission of THz waves under excitation of ultra-intense laser pulses. Unlike the fixed targets, each laser pulse interacts with fresh material in a flowing liquid, meaning that material damage threshold is not an issue with low repetition rate (kHz) laser pulses. We will present previous achievement, current progress, and future challenges / opportunities.

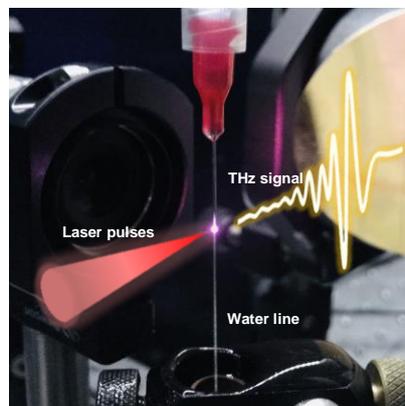


Figure: Laser induced micro-plasma in a water line, broadband THz wave emission is observed.

REFERENCES:

1. Q. Jin, Y. E, and X.-C. Zhang, "THz aqueous photonics," *Frontiers of Optoelectronics*, 14(1): 37–63 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12200-020-1070-7>

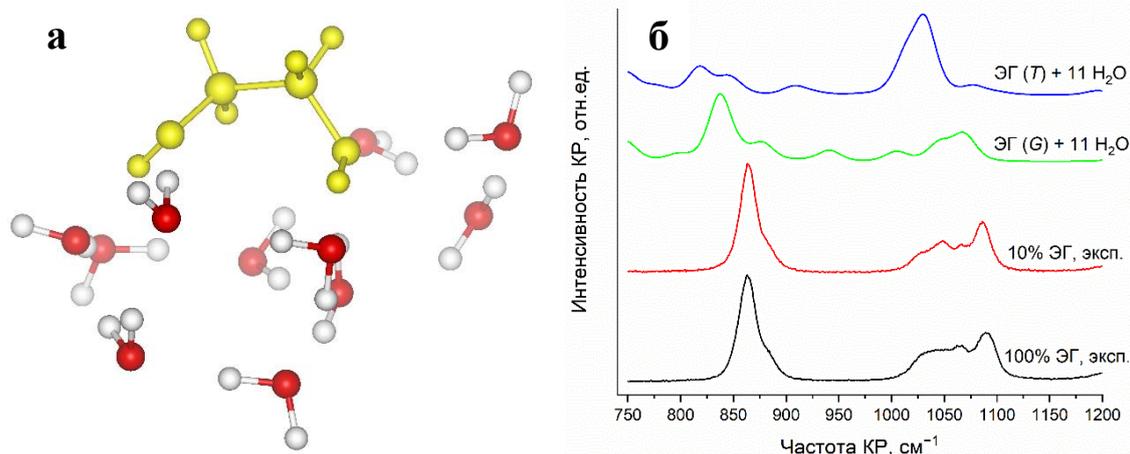
Спектроскопия комбинационного рассеяния водных растворов гликолей: эксперимент и расчёт

С.О. Любимовский¹, В.С. Новиков¹, Л.Ю. Устынюк², П.В. Ивченко²,
К.А. Прохоров¹, В.В. Кузьмин¹, Е.А. Сагитова¹, Г.Ю. Николаева¹

1- Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Вавилова 38
2- Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, 119991 Москва, Ленинские горы 1/3

E-mail: liubimovskii@kapella.gpi.ru

Водные растворы этиленгликоля (ЭГ, HO-CH₂-CH₂-OH) и 1,3-пропиленгликоля (1,3-ПГ, HO-CH₂-CH₂-CH₂-OH) находят обширное применение в качестве криопротекторов и компонентов антифризов. Свойства этих растворов изменяются в широких пределах в зависимости от относительных содержаний компонентов. Целью данной работы было исследование структуры водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР водных растворов гликолей были зарегистрированы при возбуждении излучением с длиной волны 532 нм и со спектральным разрешением 5 см⁻¹. Анализ экспериментальных спектров проводился на основе результатов квантово-химического моделирования с использованием метода функционала плотности [1].



а — молекулу ЭГ в *gauche*-конформации (выделена жёлтым цветом) и 11 молекул воды; б — теоретические спектры КР систем ЭГ-вода, содержащих 1 молекулу ЭГ в *gauche*- или *trans*-конформации, а также 11 молекул воды, приведённые в сравнении с экспериментальными спектрами КР чистого жидкого ЭГ и 10%-ного водного раствора ЭГ

Показано, что экспериментальные спектры водных растворов ЭГ соответствуют теоретическим спектрам кластеров, в которых молекула ЭГ находится в *gauche*-конформации, что свидетельствует о преобладании этой конформации молекул ЭГ в растворе. Для примера, на рис. 1 представлены теоретические спектры кластеров с 11 молекулами воды (содержание ЭГ 8.3%) и экспериментальные спектры 10%-ного раствора ЭГ.

При анализе экспериментальных спектров водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ установлено, что отношения интенсивностей полосы ОН и линий КР гликолей линейно зависят от отношений мольных содержаний воды и гликоля и могут быть использованы для определения содержаний компонентов растворов. Таким образом, в работе показано, что по спектрам КР водных растворов ЭГ и 1,3-ПГ можно определять и химический состав растворов, и конформационный состав молекул гликолей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 19-02-00931. Авторы работы выражают благодарность Межведомственному суперкомпьютерному центру РАН за предоставленные вычислительные ресурсы.

[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).

Особенности проявления фликкер-шумов в разбавленных водных средах

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

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

Представлены результаты исследований временных зависимостей рэлеевского светорассеяния водных систем методами фликкер-шумовой спектроскопии (ФШС). Появление фликкер-шума (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. Сравниваются резонансные частоты, свойственные эволюционной динамике каждой из рассматриваемых систем. Опыт показал, что наиболее информативные результаты исследования динамики светорассеяния в водных системах можно получить при одинаковом воздействии на них перед проведением эксперимента (переливание, встряхивание, механическое перемешивание и др.) Такая обработка резко усиливает проявление идущих в воде релаксационных процессов, характер которых зависит от состояния системы в данный промежуток времени. Для учета фоновых составляющих сигнала использовали сухую измерительную кювету, для которой регистрируемый сигнал рассеянного света имеет примерно такую же интенсивность, как и измеряемый в опыте. Для такой кюветы в подобных экспериментальных условиях обработки сигнала ФН не наблюдается появления частот с амплитудой, заметно превышающей средний уровень колебаний (≤ 12 усл. ед.). Близкие результаты получены для очищенной воды и исходных растворов: 13% ацетона и 0.2 М NaCl и KCl в воде. При постепенном разведении водой со встряхиванием раствора ацетона до 5×10^{-10} % наблюдается один и тот же спектр ФШ для ФН с амплитудой сигнала ~ 150 усл. ед. в диапазоне частот 1–8 мГц. При этом амплитуда проявленных частот максимальна для наиболее разбавленной системы, однако прямой зависимости амплитуды ФШ от степени разбавления не наблюдается. Так для 5×10^{-9} % ацетона амплитуда ФШ сильно уменьшилась по сравнению с менее разбавленными растворами. Интенсивность ФШ для ФН заметно выше при приготовлении разбавленных растворов на дважды перемороженной воде (с удалением фракций, замерзающих наиболее быстро и наиболее медленно), чем на очищенной воде. С ростом степени разбавления растет вклад белого шума, но по мере выстаивания образца после опыта этот вклад уменьшается. Аналогичный результат получен для NaCl 14-го сотенного разведения (NaCl-14С), который готовили со встряхиванием из NaCl-13С непосредственно перед измерением. Сравнивали характер ФШ для свежеприготовленного образца, приготовленного через 4 часа, 15 дней и 4 месяца спустя. Хотя амплитуда различных составляющих ФШ для ФН меняется, общий характер спектра сохраняется для всех образцов. Максимальная амплитуда ФШ составляет ~ 250 усл. ед. Для одновременно приготовленных систем NaCl-15С, KCl-15С и ацетон-15С получены близкие спектры ФШ с различной интенсивностью разных компонент и вкладом белого шума в различные моменты времени.

Исследовалась очищенная вода после 5 минут электролиза без добавок. Электропроводность всех образцов до опыта составляла 5 мкСм/см, после электролиза 16 и 22 мкСм/см для католита и анолита соответственно. Для контрольного образца pH ~ 6.0 , а для католита и анолита соответственно 9.3 и 4.3. Электролиз резко увеличил амплитуду ФШ как для католита, так и анолита, однако встряхивание гораздо сильнее влияло на контрольный образец (увеличение амплитуды до 500 усл. ед.), чем на католит и анолит. Исследование воспроизводимости результатов для одинаковых образцов, наливаемых из одной банки с промежутком в 30 минут показало, что проявляются близкие частоты по ФН в мГц-диапазоне, однако амплитуды разных компонент и их соотношение могут изменяться с течением времени. Сделан вывод, что спектр ФШ для ФН отражает состояние системы активных форм кислорода, который в каждой из высокоразбавленных систем задается исходными растворами и условиями приготовления.

• Постеры

Исследование влияния растворенных в воде газов на процесс лазерного пробоя водных растворов наночастиц Cu

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

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

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

ilyabaymler@yandex.ru

При оптическом пробое наблюдается образование плазмы, в которой не последнюю роль в поглощении оптического излучения играют свободные электроны [1] и основой для оптического пробоя является эффект развития электронной лавины [2]. При этом затравочные электроны появляются в результате многофотонной ионизации молекул или атомов газа [3]. Предполагается, что при оптическом пробое водных растворов растворенные в воде газы могут существенно влиять на процесс лавинообразного увеличения числа электронов. Кислород, как акцептор электронов, может в существенной мере замедлять развитие лавины электронов. Инертные газы не должны существенно влиять на процесс, а газы способные донировать электрон, должны ускорять развитие лавины электронов. Данное предположение было экспериментально проверено в работе с помощью водных коллоидных растворов наночастиц насыщенных молекулярным кислородом, атмосферными газами, аргоном и молекулярным водородом, эффект влияния растворенных в воде газов проявляется как в изменении светимости плазменных вспышек, так и в изменении амплитуды акустических сигналов, рис. 1.

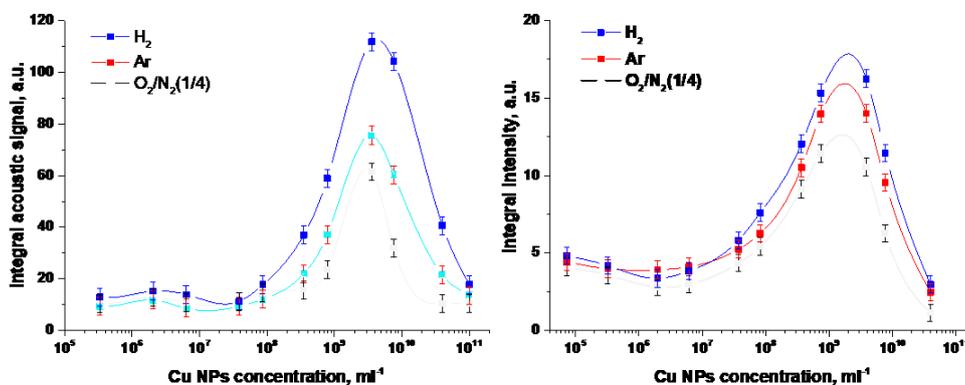


Рис.1 Влияние растворенных в воде газов на интенсивность (А) интегральных акустических сигналов и (В) светимости плазмы в зависимости от концентрации наночастиц Cu.

Исследование было выполнено при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (19-02-00061).

[1] A. Vogel, K. Nahen, D. Theisen and J. Noack, Plasma formation in water by picosecond and nanosecond Nd:YAG laser pulses. I. Optical breakdown at threshold and superthreshold irradiance, in IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, vol. 2, no. 4, pp. 847-860, (1996)

[2] C. H. Fan, J. Sun, and J. P. Longtin, Breakdown threshold and localized electron density in water induced by ultrashort laser pulses, Journal of Applied Physics 91, 2530, (2002)

[3] A. Alberti, A. Munafò, M. Köll, M. Nishihara, C. Pantano, JB. Freund, GS. Elliott, M. Panesi, Laser-induced non-equilibrium plasma kernel dynamics, J. Phys. D Appl. Phys., 53 025201, (2019)

Получение и применение воды, обработанной холодной атмосферной плазмой.

Д. Е. Бурмистров¹, Е. М. Коченков¹, К. В. Артемьев¹, В. А. Козлов¹, Л. В. Колик¹,
С.В. Гудков¹

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

dmitriiburmistroff@gmail.com

В настоящее время использование холодной плазмы в биотехнологии и биомедицине представляет большой интерес. Накоплено большое число данных об эффектах, оказываемых при воздействии холодной атмосферной плазмы на растворы питательных сред, растительные объекты, а также на животные и бактериальные клетки. Результатом каскада химических реакций, происходящих при воздействии холодной плазмы на раствор является обогащение жидкости химически активными формами кислорода (АФК), такими как гидроксильный радикал ($\bullet\text{OH}$), пероксид водорода (H_2O_2), пероксильный радикал ($\text{HO}_2\bullet$) и супероксид-анион-радикал ($\text{O}_2\bullet^-$), а также с химически активными формами азота (АФА), такими как монооксид азота и пероксинитрит. Проведенные ранее исследования показывают, что среды, обработанные холодной плазмой, могут сохранять бактерицидные свойства в течение длительного времени [1]. Также, многочисленные работы доказали успешность использования холодной атмосферной плазмы (ХАП) для стерилизации поверхностей, заживления ран, стимуляции иммунитета и др. [2]. Таким образом, применение обработки растворов холодной атмосферной плазмой является перспективным решением для биомедицины и фармакологии.

Для генерации ХАП нашим коллективом (ИОФ РАН) был разработан прототип установки на основе пьезокерамических трансформаторов [3]. Дистиллированная вода подвергалась воздействию ХАП, создаваемой пьезотрансформатором. Обработка проводилась на шестилучном планшете. Объем воды в лунке составлял 5 мл. Время выдержки составляло от 30 сек до 10 мин. Проводилась регистрация спектров эмиссии после обработки воды ХАП с использованием спектрометра AvaSpec-2048 (330–1100 нм). Далее регистрировались спектры пропускания и поглощения воды, активированной ХАП с использованием спектрометра AvaSpec-2048FT-4-RM в диапазоне 199–320 нм. Регистрация УФ-спектров воды, обработанной ХАП проводили в кварцевой кювете. Поглощение было самым высоким для нитрит-иона (NO_2^-) и нитрат-иона (NO_3^-). Концентрация нитрата была рассчитана по данным оптической плотности. Снижение оптической плотности на длине волны 209 нм указывало на вклад молекул NO_3^- , H_2O_2 и O_2 в поглощение, хотя коэффициент экстинкции NO_3^- был примерно в два раза выше, чем у NO_2^- . Электропроводность обработанной ХАП воды измеряли с помощью кондуктометра Cond 6+ (Eutech Instruments). Редокс-потенциал воды измеряли с помощью многоэлектродного измерителя Expert 001-1 (Econix). Значение pH было получено с помощью pH-метра I-500 Aquilon. Отмечалось увеличение редокс-потенциала и проводимости воды с увеличением времени обработки. Величина pH, снижалась в зависимости от продолжительности обработки, что связано с накоплением нитрат- и нитрит-анионов в среде, активированной ХАП. Концентрацию H_2O_2 определяли методом усиленной хемилюминесценции в системе люминол-4-йодфенол-пероксидаза. Концентрация перекиси водорода увеличивалась в зависимости от продолжительности обработки воды ХАП.

Применение воды, активированной холодной атмосферной плазмой предложенным способом является перспективным подходом для широкого спектра применения, включая сельское хозяйство, биомедицину и фармакологию.

[1] L. Abidueva, B. Baldanov, T. Ranzhurov, S. Gomboeva. Inactivation of microorganisms in cold argon plasma, In arctic dialogue in the global world, pp. 85-86, (2015).

[2] M. Laroussi. Cold plasma in medicine and healthcare: The new frontier in low temperature plasma applications, Frontiers in Physics, 8, 74, (2020).

[3] Л.В. Колик, Н.К. Харчев, В.Д. Борзосеков, Д.В. Малахов, Е.М. Кончечков, В.Д. Степахин, и др. Генератор низкотемпературной плазмы. RU 181459 U1 (2018).

Исследование смеси веществ в концентрированной и высокоразбавленной форме

Н.К. Зайцев

ООО «Эконикс-Эксперт», г.Москва, Бизнес-парк «Румянцево», офисы Г602-603

nk_zaytsev@mail.ru

Известны работы, в которых различными методами показано отличие разнообразных свойств смеси раствора вещества с раствором высокого разведения (ВР) этого же вещества от раствора исходного вещества (при одинаковой конечной концентрации вещества в сравниваемых растворах) [1,2,3,4]. Предполагается, что раствор ВР вещества способен модифицировать свойства раствора того же вещества в высокой концентрации при их смешивании [5].

Целью настоящего исследования было оценить возможность регистрировать вышеописанный эффект (изменение свойств раствора вещества под действием его ВР формы) при помощи стандартных физико-химических методов.

Тестируемые растворы: 1) смесь раствора антител (АТ) к интерферону-гамма (концентрация АТ 2,5 нг/мл) с раствором ВР тех же самых АТ (степень разведения АТ в растворе ВР - 10^{24} раз); 2) смесь раствора АТ с водой, прошедшей процедуру приготовления ВР, но без добавления исходного вещества (*Контроль 1*); 3) смесь АТ и воды (*Контроль 2*). Каждый вид смеси готовился и анализировался в объемных отношениях: 1/1, 90/10, 99/1 (v/v).

Используемые методы: 1) измерение химического поглощения кислорода (ХПК) – прецизионный метод определения бихроматной окисляемости образцов при температуре около 145 °С на фотометре Эксперт-003; 2) измерение поверхностного натяжения на границе раздела «раствор-воздух» – методом отрыва платинового (Pt) кольца, используя прибор Дью-Нуи; 3) определение краевого угла смачивания на различных подложках – по методу «сидячей капли» при помощи LED-микроскопа.

По значению ХПК были установлены различия среди смесей 1/1 (v/v): смеси раствора АТ с его ВР (значение ХПК составило 65,9 мгО/л) от *Контроля 2* (26 мгО/л). При этом в *Контроле 1* значение ХПК было 52,5 мгО/л, он не отличался от других смесей.

По величине поверхностного натяжения были обнаружены отличия между всеми смесями 90/10 (v/v): смесь с добавлением раствора ВР вещества составило 69,7 мН/м, *Контроля 1* - 73,3 мН/м, *Контроля 2* - 69,1 мН/м. Кроме того, показаны различия между всеми смесями 99/1 (v/v), значения составляли, соответственно, 68,2, 73,8 и 65,6 мН/м.

По значению краевого угла смачивания на сапфировом стекле выявлены четкие различия между всеми смесями 99/1 (v/v). Значения краевого угла смачивания составляли: 91,2° (раствор АТ к ИФНг и раствор ВР АТ), 94,3° (*Контроль 1*) и 86° (*Контроль 2*).

Таким образом, в работе с помощью стандартных физико-химических методов было показано, что добавление раствора ВР АТ к ИФНг к раствору того же вещества в сравнительно высокой концентрации вызывает изменения физико-химические свойства получаемой смеси (по сравнению с аналогично приготовленными контролями). Показаны различные концентрации АТ (объемные соотношения) в исследуемых растворах, оптимальные для проведения исследования различными методами. То есть для изучения свойств подобных смесей следует подбирать методы, учитывая конечную концентрацию вещества в тестируемых растворах.

[1] N.V. Penkov, Peculiarities of the Perturbation of Water Structure by Ions with Various Hydration in Concentrated Solutions of CaCl₂, CsCl, KBr, and KI, Physics of Wave Phenomena, 27, 128-134, (2019).

[2] M, Pschenitza, E.S. Gavrilova, S.A. Tarasov, D. Knopp, R. Niessner and O.I. Epstein. Application of a heterogeneous immunoassay for the quality control testing of release-active forms of diclofenac, International Immunopharmacology, 21, 225-230, (2014).

[3] O. Agejrouf, E.Malfatti and P.Belon, Doutremepuich C. Time related neutralization of two doses acetyl salicylic acid. Thromb Res., 100, 317-323 (2000).

[4] W.Jonas, Y.Lin, F.Tortella. Neuroprotection from glutamate toxicity with ultra-low dose glutamate. Neuroreport, 12, 335-339 (2001)

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

Применение Нафiona для тестирования свойств воды

Н.Ф.Бункин^{1,2}, В.Козлов^{1,2}

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

e-mail: v.kozlov@hotmail.com

В литературе не так давно стали появляться работы, описывающие возможность бесконтактного воздействия одних растворов на физические свойства других [1-4]. С развитием физических методов исследования и подходов к ним стало возможным регистрировать явление бесконтактного воздействия с помощью современных высокоточных методов, а также делать предположения о его физической природе [5-6].

Поскольку Нафион является сенсором изменений свойств растворов, в том числе, обусловленных влиянием физических воздействий на данные растворы [7, 8], мы применяли его для исследования бесконтактного действия различных растворов на экспериментальные образцы – воду (интактную) или воду, подвергнутую последовательному высокому разбавлению со встряхиванием (ВР воды). Воду или ВР воды в герметично закрытом стеклянном флаконе помещали на 1 час в воздействующих растворах: NaCl (1мкг/мл), раствор ВР NaCl, ВР воды или воды, после чего наливали в кювету мембраной Нафион и проводили измерение интенсивности ее люминесценции ($\lambda_{ex} = 369$ нм, $\lambda_{lum} = 460$ нм) в течение 30 минут (с шагом 2 минуты). Анализировали кинетику люминесценции Нафiona и ее усредненное значение по всему времени измерения, зависящие от структурированности (кластерного состава) раствора в кювете.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что Нафион чувствителен к изменениям свойств воды, прошедшей процедуру высокого разбавления. Наблюдаются отличия люминесцентных свойств Нафiona при его погружении в образцы ВР воды, предварительно проинкубированных в различных воздействующих растворах (вода, ВР воды, NaCl, ВР NaCl), что указывает на чувствительность ВР воды к бесконтактному воздействию со стороны окружающих растворов. Кроме того, выраженность бесконтактного воздействия на ВР воду зависит от типа воздействующего раствора. В тоже время, люминесцентные свойства Нафiona не изменяются при его погружении в образцы интактной воды, предварительно проинкубированной в указанных воздействующих растворах, что свидетельствует об отсутствии чувствительности интактной воды к бесконтактному воздействию.

Поскольку Нафион реагирует на структурированность (кластерный состав) окружающего его раствора, по всей видимости, зафиксированное в работе бесконтактное воздействие растворов реализуется через изменение структурированности (кластерного состава) ВР.

- [1] V. Elia, L. A. Marrari and E. Napoli, Aqueous nanostructures in water induced by electromagnetic fields emitted by EDS: A conductometric study of fullerene and carbon nanotube EDS, Journal of thermal analysis and calorimetry, 107, 843-851, (2012).
- [2] L. Montagnier, E. Del Giudice, J. Aïssa, C. Lavallee, S. Motschwiller, A. Capolupo, G. Vitiello et al., Transduction of DNA information through water and electromagnetic waves, Electromagnetic biology and medicine, 34, 106-112, (2015).
- [3] S. G. Hwang, J. K. Hong, A. Sharma, G. H. Pollack and G. Bahng, Exclusion zone and heterogeneous water structure at ambient temperature, PLoS One, 13, e0195057, (2018).
- [4] B. Q. Tang, T. Li, X. Bai, M. Zhao, B. Wang, G. Rein, Y. Chen et al., Rate limiting factors for DNA transduction induced by weak electromagnetic field, Electromagnetic biology and medicine, 38, 55-65, (2019).
- [5] N. Penkov and N. Penkova, Analysis of Emission Infrared Spectra of Protein Solutions in Low Concentrations, frontiers in Physics, 8, 611 (2020).
- [6] N. Penkov, Antibodies Processed Using High Dilution Technology Distantly Change Structural Properties of IFN γ Aqueous Solution, Pharmaceutics, 13, 1864, (2021).
- [7] B. W. Ninham, P. N. Bolotskova, S. V. Gudkov, Y. Juraev, M. S. Kiryanova, V. A. Kozlov, N.F. Bunkin et al., Formation of water-free cavity in the process of Nafion swelling in a cell of limited volume; effect of polymer fibers unwinding, Polymers, 12, 2888, (2020).
- [8] N.F. Bunkin, P. N. Bolotskova et al., Long-Term Effect of Low-Frequency Electromagnetic Irradiation in Water and Isotonic Aqueous Solutions as Studied by Photoluminescence from Polymer Membrane. Polymers, 13, 1443, (2021).

Исследование фотоуправляемости молекулярных ассемблеров на основе непредельных соединений и кавитандов в воде

А.Д. Кондратенко¹, Н.А. Лобова^{1,2}

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

2- Центр фотохимии РАН ФНИИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

anastas.yal@yandex.ru

Одним из современных направлений является разработка и исследование молекулярных машин – ассемблеров, способных катализировать реакции. В кавитандах (например, кукурбит[8]уриле, СВ8) требуемый эффект можно достигнуть путем создания удачного взаимного расположения молекул-«гостей» в полости молекулы-«хозяина». СВ8 является структурно-жестким и способен образовывать устойчивые комплексы со стироловыми красителями в воде [1].

Особый интерес представляют сопряженные фрагменты стироловых красителей и их оснований поскольку ненасыщенные соединения дают большой простор для моделирования фотоиндуцированных изменений пространственной структуры.

Были исследованы стироловые красители, содержащие в дополнение к хромофорной части объёмистый ионофорный фрагмент (краунэфир).

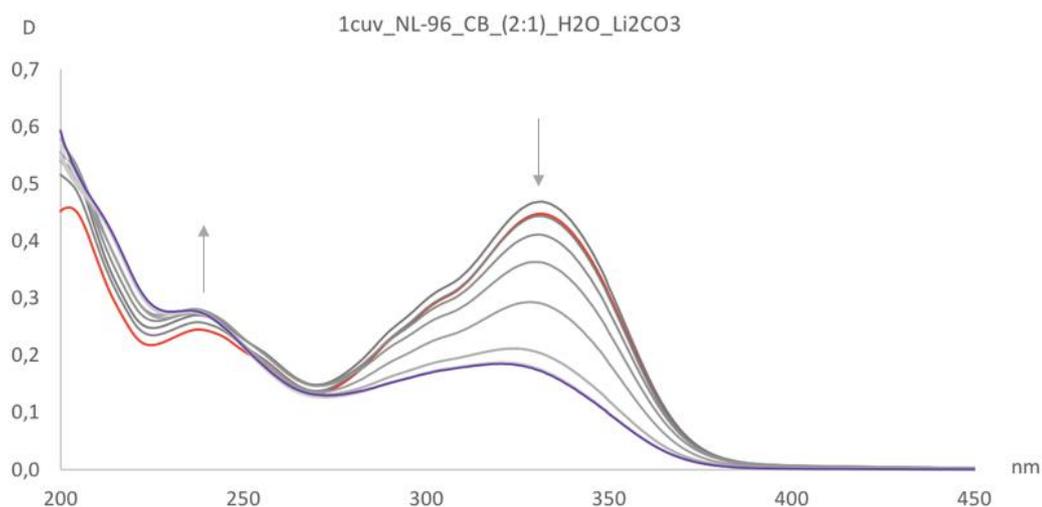


Рис. 1 Спектры поглощения фотореакции "краситель-циклобутан".

Было обнаружено, что объёмистый заместитель и заряд хромофорной части красителей с общей формулой $R-Net^+-CH=CH-Ag X^-$ не оказывают существенного влияния на величину константы устойчивости комплексов, однако, существенно влияют на возможность протекания реакции стереоселективного [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП).

Особенности протекания реакции ФЦП могут быть использованы для проектирования управляемых светом молекулярных устройств и машин [2], а также для создания оптических систем записи и хранения информации [1,3].

[1] S.P. Gromov et al, Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]- Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water, European Journal of Organic Chemistry, p. 2587-2599, (2010).

[2] F.M. Raymo, J.F. Stoddart Switchable catenanes and molecular shuttles in Molecular Switches, Ed. B.L.Feringa, Wiley-VCH: Weinheim p. 219-248, (2001).

[3] S. P. Gromov Molecular meccano for lightsensitive and lightemitting nanosized systems based on unsaturated and macrocyclic compound Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 57, No. 7, pp. 1325-1350, July, (2008).

Исследование водных растворов сульфonatoалкильных производных стироловых красителей с кукурбит[7]урилом

Е.А. Лач^{1,2}, Н.А. Лобова^{1,2}, А.И. Ведерников², С.П. Громов²

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

2- Центр Фотохимии РАН ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

lizette_latch@email.su

В работе было исследовано влияние заместителей различной природы в составе арильного фрагмента сульфonatoалкильных производных стироловых красителей на спектральные свойства этих соединений и их комплексообразование с кукурбит[7]урилом в водных растворах (рис. 1). Красители бетаиновой структуры обладают повышенной растворимостью в воде благодаря терминальному сульфонатному заместителю, что позволяет создавать супрамолекулярные системы на их основе, в том числе и в водной среде.

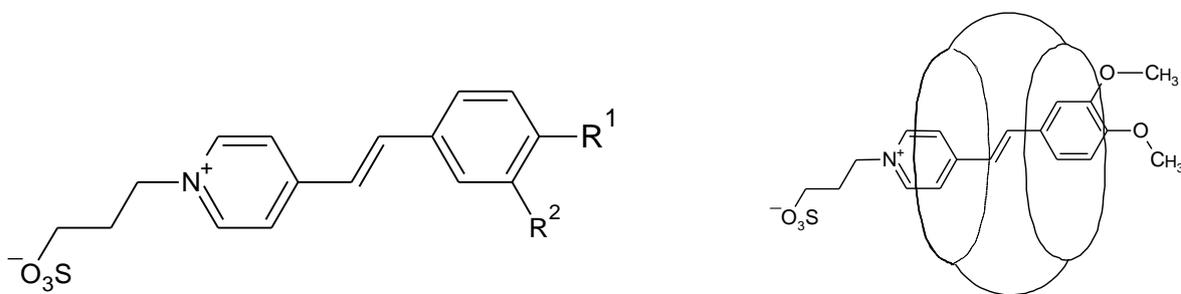


Рис. 1. Структура красителей 1-7 и схематическое изображение комплекса включения 5@CB[7].

В спектрах поглощения водных растворов соединений 3-7 с увеличением электронодонорной активности терминального заместителя наблюдается увеличение батохромного сдвига максимума длинноволновой полосы поглощения (ДПП) относительно незамещенного производного 2 или имеющего электроноакцепторный заместитель 1 (табл. 1).

Табл. 1. Значения максимумов ДПП для водных растворов 1-7 ($C = 1 \cdot 10^{-5}$ М) и константы устойчивости для комплексов 1-5, 7@CB[7] (спектрофотометрическое титрование в H₂O).
[a] по данным [1], ¹H ЯМР-титрование в смеси D₂O/CD₃CN (10:1).

№	1	2	3	4	5	6	7
R ¹	NO ₂	H	CH ₃	OCH ₃	OCH ₃	SCH ₃	N(CH ₃) ₂
R ²	H	H	H	H	OCH ₃	H	H
λ_{max} , нм	347	349	357	375	386	388	457
lgK	4.47	4.68	4.33	3.7	3.2 ^[a]	—	6.0

Кукурбит[n]урилы (CB[n], n = 5, ... 8) – макроциклические кавитанды, обладающие большой гидрофобной полостью. Известно, что в воде стироловые красители образуют комплексы включения состава 1:1 с CB[7] (рис. 1) за счёт гидрофобных взаимодействий с его полостью [1]. Найденные нами значения констант устойчивости комплексов красителей 1-5, 7 с CB[7] (табл. 1) свидетельствуют об успешном экранировании хромофора красителя, что может быть использовано для усиления люминесцентных свойств растворов таких красителей.

[1] S.P. Gromov, A.I. Vedernikov et al., Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]-Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water, Eur. J. Org. Chem., 13, p. 2587- 259, (2010).

Применение магнитной обработки воды при разработке месторождений нефти

Лесин В.И.

Институт проблем нефти и газа РАН

vilesin@inbox.ru

Лабораторные и промышленных экспериментов демонстрируют рост коэффициента извлечения нефти из порового пространства горных пород при введении примесей оксидов металлов, используемую для вытеснения нефти [1-3].

Показано, что активной частицей, обеспечивающей спектр физико-химических процессов, способствующих к росту коэффициента извлечения нефти является газовый микропузырек, сформированный наноразмерной частицей оксида железа. Такая система (твердая частица-газовый пузырек) является центром адсорбции и флотации частиц нефти в воде благодаря наличию электрически активной поверхности пузырька и высокой энергии адсорбции углеводородов на поверхности оксида железа [2]. Присутствие в воде устойчивых газовых пузырьков-бабстонов и их агрегатов фракционного строения с размерами порядка 10-100 нм, а также газовых пузырьков с размерами порядка 1 мкм и более установлено в [4].

Образование частиц оксидов металлов на поверхности контакта нефть-вода снижает энергию поверхностного натяжения, позволяя воде проникать в гидрофобные поры и превращать их в гидротранспортные путем захвата адсорбированных в поровом пространстве углеводородов частицей оксида, связанной с газовым пузырьком. Увеличение концентрации оксидов металлов вызывает увеличение вязкости нефти [3]. Совокупность этих физико-химических процессов позволяет значительно повысить как приемистость инжектирующей скважины, так и рост коэффициента извлечения

нефти. В смеси магнитных частицы оксидов железа, всегда присутствуют в технических водных растворах (в концентрациях порядка 10-50 г/т, такие отдельные частицы и их коллективные структуры (агрегаты фрактального строения) служат центрами формирования газовых микропузырьков. В указанных концентрациях железа значительная часть частиц образует фрактальные агрегаты, состоящие из сотен и тысяч единиц. Магнитная обработка разрушает агрегаты, что позволяет многократно увеличивать концентрацию систем твердая частица-газовый пузырек путем обработки потока воды магнитным полем, не прибегая к устройствам введения примесей извне. Промышленные испытания магнитной обработки воды привело к увеличению на 40%-100% темпов закачки воды без увеличения давления нагнетания в системе поддержания пластового давления.

Работа выполнена в соответствии федеральной программой РАН 0139-2019-0005

Муслимов Р.Х., Хисамов Р.С., Сулейманов Э.И., Хавкин А.Я., Лесин В.И., Василенко И.Р. Повышение приемистости нагнетательных скважин с помощью магнитных устройств в НГДУ "Иркенефть". *Нефтяное хозяйство*. 1998. № 7. с. 24-25

Лесин В.И. Физико-химическая модель изменения нефтевытесняющих свойств воды после ее магнитной обработки // *Нефтегазовое дело*. 2001. №3. с. 15-17

Koza M.F., Patel Y., Shah S. Nanotechnology: Innovative Application in the Oil and Gas Industry: Review Article. *International Advanced Materials and Nanotechnology*. 2018. V.1. pp. 16-30

Хавкин Н.Ф., Шкирин А.В. Исследование бабстонно-кластерной структуры воды и водных растворов электролитов методами спектроскопии. *Труды института общей физики им. А.М.Прохорова*. 2013. т.69. с. 3-57

Поведение хромофорных систем диметиламинозамещённых стироловых красителей в нейтральных и кислых водных растворах

Е.С. Медянцев^{1,2}, В. А. Шпотя¹, Н. А. Лобова^{1,2}

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный, Институтский пер. д.9

2- ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН - Центр фотохимии, г. Москва, ул. Новаторов д.7а, к.1

mediantsev.es@phystech.edu

Стироловые красители DAST и DASPI хорошо зарекомендовали себя как основа для множества различных фотофизических и фотохимических систем. В частности, они могут применяться для создания органических лазеров, материалов с нелинейно-оптическими свойствами и молекулярных переключателей. Также эти красители обладают способностью образовывать супрамолекулярные комплексы типа «гость-хозяин» с молекулами-кавитандами (циклодекстрины, кукурбит[n]урилы) [1,2]. Ранее было показано, что в таких комплексах красители обладают большей устойчивостью к фотодеструкции [3].

Мы рассмотрели поведение водных растворов хромофорных систем DAST и DASPI в условиях нейтрального и пониженного значения pH. Катионная часть красителей DAST и DASPI обладает свойством переноса заряда от донорной диметиламино- группы к акцепторной N-метилпиридинной. Диметиламино- группа в составе арильного фрагмента может протонироваться в кислых условиях, что в спектрах поглощения наблюдается как гипсохромный сдвиг ДПП от 450 нм до 330 нм.

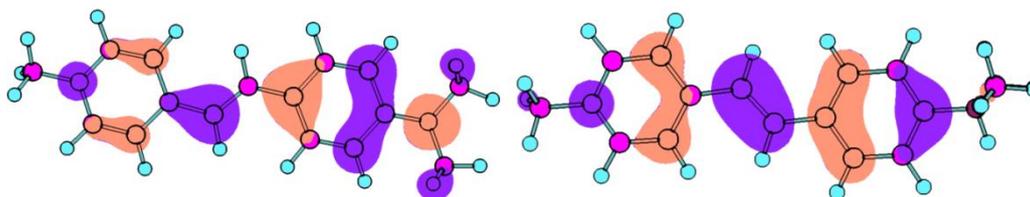


Рис. 1. Расчётные структуры ВЗМО катионной части DAST и его протонированной формы.

Для расчётного обоснования процесса выведения диметиламино-группы из системы сопряжения красителя при протонировании были применены методы квантовой химии (вычислительный пакет ORCA). Геометрии катионной части красителя и его протонированной формы были оптимизированы в различных функционалах и на их основе были рассчитаны спектры и построены модели распределения электронной плотности (рис.1).

Системы на основе DAST и DASPI могут стать основой для pH-управляемых переключателей и молекулярных машин, работающих в видимой и ближней УФ области электромагнитного спектра.

[1] Ushakov E. N. et al. Supramolecular dimerization and [2+ 2] photocycloaddition reactions of crown ether styryl dyes containing a tethered ammonium group: structure–property relationships //The Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – Т. 119. – №. 52. – С. 13025-13037.

[2] Koshkin A. V., Aleksandrova N. A., Ivanov D. A. The fluorescence study of a styryl dye supramolecular complexes with cucurbit [6] uril and cucurbit [7] uril included in gels //Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2017. – Т. 81. – №. 1. – С. 303-310.

[3] Tian T. et al. DAST optical damage tolerance enhancement and robust lasing via supramolecular strategy //ACS Photonics. – 2020. – Т. 7. – №. 8. – С. 2132-2138.

Медленные конформационные изменения водно-лактозных комплексов

М.А. Морозова¹, А.М. Колдина¹, Т.В. Максимова¹, А.В. Марухленко¹, А.В. Сыроешкин¹

1- Российский университет дружбы народов (РУДН), 117196, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, д.6

morozova_ma@pfur.ru

Среди противовирусных лекарственных средств, в установленном порядке зарегистрированных в государственном реестре РФ, уже более десяти лет присутствует ряд препаратов (ЛП-N (000035)-(РГ-RU), ЛП-N (000023)-(РГ-RU), ЛП-N (000031)-(РГ-RU)), особенностью изготовления которых является этап активации в камере псевдооживленного слоя. В связи с этим представляется критически важной оценка свойств специфического надмолекулярного водно-лактозного комплекса (СМК) [1, 2], а также контроль его конформационной изменчивости. Исследование конформационной изменчивости водно-лактозного комплекса важно не только в целях практического решения производственных задач, но и с точки зрения фундаментальных вопросов физики воды.

В настоящей работе представлены результаты исследования многомесячной кинетики водно-лактозного СМК на основе изменений характеристик инфракрасных спектров НПВО, учитывающих осцилляцию надмолекулярной структуры. Имея в виду, что энергонасыщенные надмолекулярные комплексы должны претерпевать гистерезисные и триггерные конформационные переходы, мы также использовали примесные элементы как своеобразные датчики изменения диэлектрической проницаемости внутри СМК. По аналогии с использованием ЭПР-меток при изучении конформационных переходов высокомолекулярных систем мы применили метод рентгено-флуоресцентной спектроскопии для отслеживания изменений по сигналу флуоресценции при определенных длинах волн [3].

В результате проведенного исследования показано, что СМК в составе ЛП претерпевают гистерезисные явления, проявляя долгопериодную конформационную подвижность, сказывающуюся, вероятно, на их биологической активности. На дифференциальных ИК спектрах насыщенной субстанции и готовой лекарственной формы обнаружены кинетические изменения, отражающие энергетические переходы надмолекулярной системы и проявляющиеся с двухнедельной периодичностью. Данные РФА, где сигнал флуоресценции использовали в качестве метки конформационной подвижности, коррелируют с полученными результатами. В то же время показано, что при длительном (> 10 недель) наблюдении изменений на ИК спектра медианные значения S/N (при 1700, 3250 и 3450 см⁻¹) активного компонента всегда минимальны в сравнении с образцами плацебо для порошков и максимальны для таблеток [4].

Гистерезисные явления в водно-лактозных СМК, проиллюстрированные результатами двух спектральных методов анализа, скорей всего связаны с влиянием факторов внешней среды как то колебаниями относительной влажности, температуры, фоновыми колебаниями уровня природной радиоактивности, в том числе потока тепловых нейтронов [5], которые могут являться источником энергии для конформационных перестроек. По результатам долгопериодных наблюдений спектров ИК-НПВО получены данные о передаче энергии от высокопотенцированных кластеров порошку интактной лактозы, что указывает на возможность "сухого" потенцирования – активации водно-лактозных комплексов в отсутствии воды.

[1] Syroeshkin AV, Uspenskaya EV, Pleteneva TV, Morozova MA, Zlatskiy IA, Koldina AM, et al., Mechanical transformation of compound: leading to physical, chemical, and biological changes in pharmaceutical substances Sci World J (2018).

[2] Syroeshkin AV, Uspenskaya EV, Pleteneva TV, Morozova MA, Maksimova TV, Koldina AM, et al., Mechanochemical activation of pharmaceutical substances as a factor for modification of their physical, chemical and biological properties. Int J Appl Pharm, 11(3), 118-123 (2019).

[3] Grishina MP, Syroeshkin AV, Maximova TV, Kostygina MN, Pleteneva TV, X-ray fluorescence determination of zinc, J Trace Elem Med Biol, 41(1), 16 (2017).

[4] M.A. Morozova, A.M. Koldina, T.V. Maksimova, A.V. Marukhlenko, I.A. Zlatsky, A.V. Syroeshkin, Slow quasikinetic changes in water lactose complexes during storage, Int J App Pharm, 13, 227-232 (2021).

[5] Marukhlenko AV, Morozova MA, Pleteneva TV, Neutron flow effect on metabolic characteristics of Artemia salina, Trace Elem. Electrolytes, 35, 221-224 (2018).

Солюбилизация нового анальгетика тиовюрцина γ -циклодекстрином и гидроксипропил- γ -циклодекстрином

А.В. Павлова¹, Н.А. Лобова^{1,2}, В.А. Шпотя², С.З. Вацадзе³

1- ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Центр фотохимии РАН, ул. Новаторов 7а, корп.1, 119421, г. Москва, Россия

2- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), 141701, Институтский пер. д.9, г. Долгопрудный, Россия

3- Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Ленинский проспект 47, 119991, г. Москва, Россия

pavlova0anast@gmail.com

Тиовюрцин – новый анальгезирующий агент – производное гексаазоизовюрцитана, применяемый для анальгезии больных с хроническим болевым синдромом и в качестве анальгетика при онкозаболеваниях. Для эффективного применения в медицинских целях необходимо высокое сродство к биологически-активным средам, которое может быть увеличено с использованием супрамолекулярных подходов с применением различных кавитандов. В качестве кавитандов были выбраны γ -циклодекстрин (γ -CD) и гидроксипропил- γ -циклодекстрин (HP- γ -CD), как наиболее подходящие по размеру своих полостей для образования комплексов с тиовюрцином.

Были получены комплексы включения состава 1:1 TW· γ -CD и TW·HP- γ -CD в этаноле (абс.) и механическим смешением в твёрдой фазе. Системы исследовались методами электронной и флуоресцентной спектроскопии. Процесс комплексообразования в спиртовых растворах контролировали методами электронной спектроскопии и ¹H ЯМР спектроскопии.

Спектры поглощения TW приведены на рис.1.

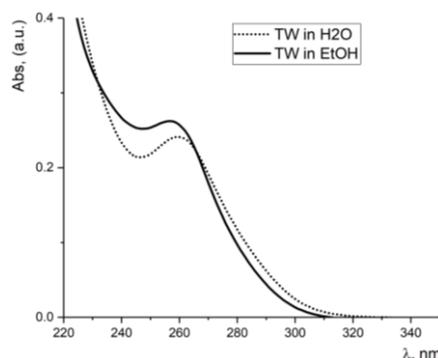


Рис. 1. Электронные спектры поглощения TW в H₂O (C=4,6·10⁻⁵ M) и EtOH (C=5·10⁻⁵ M).

При растворении в воде комплекса включения с HP- γ -CD, полученного механическим смешением, наблюдается увеличение растворимости тиовюрцина в десять раз.

Таким образом, нам удалось повысить растворимость нового анальгетика в водной среде с использованием супрамолекулярного подхода через образование комплексов включения состава 1:1.

[1] Крылова С.Г., Лопатина К.А., Зуева Е.П., Сафонова Е.А., Рыбалкина О.Ю., Поветьева Т.Н., Суслов Н.И., Кулагина Д.А., Сысолятин С.В., Жданов В.В. Российский журнал боли. 2020; 18(3): 5-10;

[2] Лопатина К.А., Крылова С.Г., Сафонова Е.А., Зуева Е.П., Кулагина Д.А., Чуринов А.А., Фомина Т.И., Сысолятин С.В. Сибирский онкологический журнал. 2020; 19(2): 76-81

Рентгеновская рефлектометрия плёнок полилактогликолида на водных подложках

**В.Е. Асадчиков¹, Ю.О. Волков¹, А.В. Миронов², А.Д. Нуждин¹
В.К. Попов², Б.С. Рощин¹, А.М. Тихонов³**

*1- Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 59*

*2- Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН,
108840, г. Троицк, ул. Пионерская, д. 2*

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

ross@crys.ras.ru

Полилактогликолид (ПЛГ) – алифатический полиэфир, применяющийся при создании биорезорбируемых носителей биологически активных веществ [1], жидких имплантируемых композиций [2], а также матриц для тканеинженерных конструкций [3].

Одним из процессов, представляющих интерес, является антисольвентное формирование (осаждение) биорезорбируемых структур из растворов алифатических полиэфиров в тетрагликоле (ТГ) при их контакте с водосодержащими средами (антирастворителями). В этом случае образование твердофазной структуры происходит за счёт экстракции растворителя из полимерного раствора в окружающую жидкую среду [4]. Основное достоинство таких процессов – отсутствие необходимости применения повышенных температур или токсичных компонентов, что крайне важно при использовании таких материалов в биомедицинских целях.

Метод рентгеновской рефлектометрии основан на явлении полного внешнего отражения рентгеновских лучей от границ раздела, что и даёт возможность изучать планарные тонкоплёночные объекты. Решение обратной задачи рентгеновской рефлектометрии позволяет восстановить распределение плотности в направлении, перпендикулярном поверхности, с нанометровым разрешением [5]. Для исследования плёнок на жидких подложках необходимо, чтобы образец оставался неподвижным в процессе измерения, а углы, на которых производится измерение, должны контролироваться с высокой точностью (~1 угл. сек.). Такие условия обеспечивает рентгеновский дифрактометр ДРШ с подвижной системой источник-детектор [6]. Плёнки ПЛГ готовились непосредственно на экспериментальной установке в герметичной камере с рентгенопрозрачными окнами. На воду во фторопластовой тарелке посредством микролитрового шприца наносилось калиброванное количество раствора. В предварительных экспериментах концентрация ПЛГ в хлороформе составляла 12 мг/г, а объём нанесенного раствора составлял 20 мкл. Восстановленные по данным рефлектометрии профили свидетельствуют о формировании на поверхности воды стабильной плёнки толщиной ~5 нм.

Нанесение плёнок из раствора ПЛГ в тетрагликоле до значений концентраций 40 мг/г даёт пропорциональное увеличение плотности при сохранении структуры и толщины в пределах 2.5 нм. Это, предположительно, обусловлено ориентацией полимерных цепей вдоль плоскости границы раздела. При достижении значения концентрации около 50 мг/г плёнка переходит в нестабильное состояние и может частично «провалиться» в воду, при этом её плотность перераспределяется по толщине до ~6 нм. С дальнейшим увеличением концентрации раствора большая часть ПЛГ переходит в объём воды, на поверхности при этом остаются отдельные фрагменты, обуславливающие увеличение толщины приповерхностного переходного слоя.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №19-29-12045).

[1] B.K. Kim, D. Kim, S.H. Cho and S.H. Yuk, Hydrophilized poly(lactide-co-glycolide)nanospheres with poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymer, *J. Microencapsul.*, 21(7), 697-707, (2004).

[2] J.C. Wright, D.J. Burgess, *Long Acting Injections and Implants* (Springer, New York), 21, (2012).

[3] C.Moser, K Bardsley, A. El Haj, M. Alini Mauro, M. Stoddart and J. Bara, A Perfusion Culture System for Assessing Bone Marrow Stromal Cell Differentiation on PLGA Scaffolds for Bone Repair, *J.Front. Bioeng. Biotechnol.*, 6, 161-165, (2018).

[4] A.V. Mironov, O.A. Mironova, M.A. Syachina and V.K. Popov, 3D printing of polylactic-co-glycolic acid fiber scaffolds using an antisolvent phase separation process, *Polymer*, 182, 121845, (2019).

[5] I.V. Kozhevnikov, Development of a self-consistent free-form approach for studying the three-dimensional morphology of a thin film, *Phys. Rev. B.*, 85(12), 125439, (2012).

[6] В.Е. Асадчиков, В.Г. Бабак, А.В. Бузмаков, Ю.П. Дорохин и др., Рентгеновский дифрактометр с подвижной системой излучатель-детектор, *Приборы и техника эксперимента*, 3, 99-107, (2005).

Нелокально-электростатические расчеты изменения свободной энергии перехода иона из водного раствора в водную полость KcsA K⁺ канала в биомембране

А.А. Рубашкин¹, П. Исерович², О.С. Остроумова¹

1- Институт цитологии РАН, Санкт-Петербург

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

andrey.rubashkin@gmail.com

Проблема преодоления катионом K⁺ энергетического барьера при его входе в сферическую водную полость диаметра один нанометр калиевого канала биомембраны важна для биологических приложений [1, 2]. Энергия сил изображения U_{im} , действующих на K⁺ в ее центре, рассчитывается по формуле (1), в которой R_{cav} – радиус полости ($R_{cav} = 5\text{Å}$):

$$U_{im} = (e^2/2R_{cav})\{1/\epsilon_p - 1/\epsilon_{cav}\}, \quad (\text{кружки на Рис. (б) для [1] при } \epsilon_{cav} = \epsilon_S \approx 80; \text{ в [2]: } \epsilon_{cav} = \epsilon_2 \approx 5), \quad (1)$$

где ϵ_p – диэлектрическая проницаемость белкового окружения полости, ϵ_{cav} – в полости, которое для воды в полостях диаметра порядка нанометра примерно равно 5, что было показано в [3] методами молекулярной динамики. Изменение $\Delta\mu$ (стандартного химического потенциала K⁺ при его переходе из раствора в полость) рассчитывается по формулам (2), в которой r_K – радиус K⁺, (CE – для классической, NE – для нелокальной электростатики, W_{NE} – энергия сольватации K⁺ в свободном растворе (формула (3), расчет в соответствии с [4]):

$$\Delta\mu_{CE} = (e^2/2r_K)[1 - 1/\epsilon_S] - (e^2/2r_K)[1 - 1/\epsilon_{cav}], \quad \Delta\mu_{NE} = W_{NE} - (e^2/2r_K)[1 - 1/\epsilon_{cav}], \quad (\epsilon_{cav} = 5). \quad (2)$$

$$W_{NE} = (e^2/\pi) \int [\sin kr_K / kr_K]^2 [1 - 1/\epsilon(k)] dk, \quad (0 < k < \infty), \quad \epsilon(k) = \epsilon_0(k) + \epsilon_S/[kL_D]^2, \quad (3)$$

где $\epsilon(k)$ – Фурье образ диэлектрической функции раствора с дебаевской длиной L_D ($L_D \approx 8\text{Å}$ при $c = 0.15\text{M}$), $\epsilon_S \approx 80$, $\epsilon_0(k)$ – диэлектрическая функция воды, которая для трехполосной модели воды [5] имеет вид (4) (параметры: $\epsilon_1 = 1.8$, $\epsilon_2 = 4.9$, $\epsilon_3 = \epsilon_S = 78.5$; $\lambda_1 = 0.5\text{Å}$, $\lambda_2 = 1\text{Å}$, $\lambda_3 = 5\text{Å}$):

$$[1/\epsilon_0(k)] = 1 - \{(1 - 1/\epsilon_1)/[1 + (k\lambda_1)^2] + (1/\epsilon_1 - 1/\epsilon_2)/[1 + (k\lambda_2)^2] + (1/\epsilon_2 - 1/\epsilon_3)/[1 + (k\lambda_3)^2]\}. \quad (4)$$

$$\Delta G_{NE} = \Delta\mu_{NE} + U_{im}, \quad \Delta G_{CE} = \Delta\mu_{CE} + U_{im}, \quad (U_{im} \text{ по формуле (1) с } \epsilon_{cav} = 5). \quad (5)$$

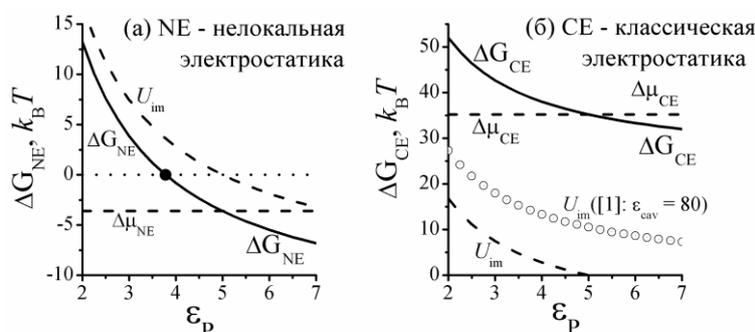


Рис. Зависимость изменения свободной энергии ΔG_{NE} и ΔG_{CE} (формулы (5), сплошные кривые) перехода катиона K⁺ из свободного раствора в центр сферической водной полости радиуса 5Å от диэлектрической проницаемости ϵ_p окружающей полость среды.

Из Рис. (а) следует, что при $\epsilon_p = 3.8$ $\Delta G_{NE} = 0$ (точка на кривой $\Delta G_{NE}(\epsilon_p)$). Поэтому расчеты, основанные на нелокальной электростатике (NE), объясняют стабилизацию K⁺ в полости нанометровых размеров, в отличие от расчетов ΔG по CE (Рис. (б)) и выводов, сделанных в [1].

[1] B. Roux and R. MacKinnon, The cavity and pore helices in the KcsA K⁺ Channel: Electrostatic stabilization of monovalent cations, Science, 285, 100-102, (1999).

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

[3] 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).

[4] A.A. Kornyshev, Non-local dielectric response of a polar-solvent and Debye screening in ionic solution, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II., 79, 651-661, (1983).

[5] M.A. Vorotyntev, 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).

Оценка изменений гидратации растворов интерферона гамма при помощи коаксиального пробника

В.А. Скуратов

skydreamfest@mail.ru

Исследование структурных особенностей гидратных оболочек является сегодня одним из передовых физических направлений. Так при помощи методов моделирования, а также ИК и ТГц спектроскопии показаны особенности динамики белков, которые зависят от их гидратной оболочки [1,2], и, следовательно, могут оказывать влияние на их функцию[3].

При спектральных исследованиях свойств воды ассоциированной с разным компартаментами растворов одной из наиболее выраженных является область проявления изменений ее физических свойств до десятков и сотен ГГц. Данная область перекрывается с областью Дебаевской релаксации воды, которая сопровождается выраженным изменением ее диэлектрической проницаемости в зависимости от частоты.

Нами был создан коаксиальный пробник, представляющий собой срез коаксиальной линии передачи, у которой, для увеличения площади взаимодействия пробника с испытуемым материалом и лучшего позиционирования пробника, продлен центральный проводник. Структура полей на конце пробника искажается, как только он входит в контакт с испытуемым материалом, а измеренный коэффициент отражения пробника (S11) может быть связан с диэлектрической проницаемостью жидкости.

При помощи данного пробника был измерен параметр S11 в интервале частот от 100 кГц до 8.5 ГГц для ряда водных образцов. В качестве образцов выступали образцы воды, а также образцы сверхвысоких разведений (СВР) воды и антител к интерферону гамма до и после их совместной инкубации с раствором интерферона гамма (ИФНг) в концентрации 0.5 нМ. S11 параметр растворов ИФНг (0.5 нМ) после инкубации с образцами воды, СВР воды и СВР антител к ИФНг также измерялся. Совместная инкубация проводилась на протяжении часа при комнатной температуре. При данной инкубации пластиковый флакон (250мл) содержащий образец воды или СВР воды или СВР антител ставился вплотную к аналогичному флакону с раствором ИФНг. Наибольшие отличия во всех образцах детектировались в области 51,1 МГц. Показано, что S11 раствора ИФНг статистически значимо изменился только после инкубации с СВР антител, увеличившись на 4% ($p=0,02$) по сравнению с контролем (инкубация ИФНг с образцом СВР воды). Следует отметить, что после инкубации также изменился параметр S11 самих образцов СВР антител. Исходно данный показатель, измеренный относительно воды, составлял 99% для СВР воды ($p=0,74$) и 93% для СВР антител ($p=0,03$). Но после инкубации с ИФНг S11 для СВР воды или СВР антител перестают отличаться между собой и составляют по 99% (при сравнении с водой), что, по-видимому, связано с оказанным дистантным воздействием СВР антител на раствор ИФНг.

Таким образом, в ходе проведенной работы был разработан коаксиальный пробник, который возможно использовать для исследования диэлектрической проницаемости водных растворов белков и их сверхвысоких разведений. Показано, что образцы СВР антител способны дистантно приводить к изменению относительной диэлектрической проницаемости раствора ИФНг, что, по всей видимости, происходит в результате перестроения структуры его гидратных оболочек.

- [1] Y. Sun and P.B. Petersen. Solvation Shell Structure of Small Molecules and Proteins by IR-MCR Spectroscopy. J Phys Chem Lett. 8(3):611-614 (2017).
- [2] O. Sushko, R. Dubrovka and R.S. Donnan. Terahertz spectral domain computational analysis of hydration shell of proteins with increasingly complex tertiary structure. J Phys Chem B,117(51):16486-92 (2013)
- [3] M.C. Bellissent-Funel, A. Hassanali, M. Havenith, R. Henchman, P. Pohl, F. Sterpone, D. van der Spoel, Y. Xu and A.E. Garcia. Water Determines the Structure and Dynamics of Proteins. Chem Rev.,116(13):7673-97 (2016).

Роль воды в формировании свойств растворенных веществ

О.В. Слатинская¹

*1- Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Ленинские горы 1, стр.12,
Москва, РФ*

slatolya@mail.ru

В настоящее время активно ведутся изучения эффектов взаимодействия молекул вещества и воды [1-4]. Цель работы - обобщить некоторые представления о роли воды в формировании свойств биомолекул. Известно, что вода и водные растворы не являются гомогенной жидкостью, в них имеются неоднородности, которые принято называть кластерами [5]; вторичные взаимодействия в растворах играют решающую роль в образовании комплексов вода-органическая молекула [1]. Вода играет важную роль в структуре и функционировании белков и других биомолекул образование Н-связей между водой и лизоцимом приводят к дестабилизации структуры белка за счёт уменьшения Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между атомами. В частности, для одинаково заряженных комплексов (например, димер инсулина), вклад от электростатического взаимодействия молекул воды на границе раздела препятствует образованию комплекса [2, 4]. Кластеризация воды на поверхности ферментов оказывает влияние на их каталитическую активность - молекулы воды начинают скапливаться в «горячих точках», что приводит к образованию кластеров воды, способных перекрыть активный центр фермента [6]. С другой стороны, внешние физические воздействия на воду приводят к значительному изменению ее физико-химических свойств: однократное воздействие динамическим магнитным полем [7] или постоянное воздействие статическим полем [8] вызывает увеличение скорости испарения и снижение поверхностного натяжения воды, а их комбинация вызывает синергический эффект [8]. При механическом встряхивании водных дегазированных растворов происходит увеличение рН и образование АФК, а насыщенная атмосферными газами вода светится в синем диапазоне со снижением концентрации растворенных газов [9]. Применение воды, подвергнутой внешними воздействиями, оказывает влияние на рост и развитие живых организмов [10], улучшает всхожесть бобовых и злаковых [11], а также увеличивает бактерицидные свойства воды [11]. Таким образом, внешние физические воздействия на воду могут приводить к изменениям ее физико-химических свойств, которые определяют структурные и/или функциональные свойства растворенных в ней биомолекул, что уже отмечалось в [9, 12-13], но требует дальнейшего детального исследования.

- [1] Y. Marcus, Effect of ions on the structure of water: structure making and breaking, *Chem. Rev.*, 109, p. 1346-1370, (2009).
- [2] K. Takano, Y. Yamagata and K. Yutani, Buried water molecules contribute to the conformational stability of a protein, *Protein Engineering, Design and Selection*, 16, p. 5-9, (2003)
- [3] N. Penkov and N. Penkova, Key Differences of the Hydrate Shell Structures of ATP and Mg ATP Revealed by Terahertz Time -Domain Spectroscopy and Dynamic Light Scattering. *J. Phys. Chem. B*, 125, p. 4375-4382, (2021).
- [4] С.Ю. Носков и др., Роль связанной воды в процессах ассоциации белок-лиганд. *Биофизика*, 55, стр. 39-45, (2010).
- [5] В.П. Волошин, Г.Г. Маленков и Ю.И. Наберухин, Исследование коллективных движений в компьютерных моделях воды. Крупномасштабные и долговременные корреляции, *Журнал структурной химии*, 54, стр. 239-257, (2013).
- [6] S. Dutta Banik, M. Nordblad et al., Effect of water clustering on the activity of *Candida antarctica* lipase B in organic medium. *Catalysts*, 7, p. 227, (2017).
- [7] Q-W. Yang, H. Wei and Z. Li, Enhancing water evaporation by combining dynamic and static treatment of magnetic field. *Desalination and Water Treatment*, 216, p. 299-305, (2021).
- [8] N.F. Bunkin, P. N. Bolotskova et al., Long -Term Effect of Low -Frequency Electromagnetic Irradiation in Water and Isotonic Aqueous Solutions as Studied by Photoluminescence from Polymer Membrane. *Polymers*, 13, p. 1443, (2021).
- [9] S.V. Gudkov, N.V. Penkov et al., Effect of mechanical shaking on the physicochemical properties of aqueous solutions, *Int. J. Mol. Sci.*, 21, p. 8033, (2020).
- [10] M.I. Lindinger, Structured Water: effects on animals. *JAS*, p. skab063, (2021).
- [11] S.G. Hwang, H.S. Le et al., Effect of antioxidant water on the bioactivities of cells, *IJBСВ*, 2017, (2017).
- [12] A. Tedeschi, Is the living dynamics able to change the properties of water? *IJDNE*, 5, p. 60-67, (2010).
- [13] И.Е. Стаць Влияние обработки воды высокочастотным электромагнитным полем на интегральную теплоту смачивания порошкообразного оксида алюминия. *Ползуновский вестник*, 2, p. 31-35, (2020).

Диэлектрические свойства водных растворов при нормальных и высоких разведениях

Л. Морозова, С. Савельев

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН
141190 Фрязино, Московская область, Россия

mila-morozova.ludmila@yandex.ru

Физические свойства водных растворов электролитов в сантиметровом и миллиметровом диапазонах электромагнитных волн (ЭМВ), например, 61,2 ГГц, привлекают внимание тем, что здесь проходит граница между коллективными молекулярными процессами в растворах, отвечающими за статистические значения диэлектрических констант, и индивидуальными реакциями молекул воды за счет перераспределения Н-связей между ними и взаимного влияния молекул воды и растворённых в воде веществ [1]. Волноводные методы измерения значений диэлектрической проницаемости водных растворов сульфатов в зависимости от концентрации растворенных веществ с упором на дециметровый диапазон ЭМВ рассмотрены в [2, 3]. В указанных работах был дополнен механизм гидратации в растворах сульфатов лития и натрия и выделены дополнительные релаксационные процессы, интерпретированные в виде релаксации ионных пар. В [3] на основе полученных результатов показано, что эффективный размер гидратной оболочки ионов растворённого вещества выходит за пределы первой гидратной оболочки. Кроме того, недавние исследования выполненные при помощи ТГц спектроскопии в близком спектральном диапазоне показали, что высокоразбавленные растворы антител способны к дистантному воздействию на водный раствор белка [4], что указывает на физический механизм действия данных растворов, а также ставит задачи по исследованию характера излучения, что и стало темой нашего исследования.

Путем применения оригинального метода измерения слабых радиотепловых электромагнитных сигналов нами были получены экспериментальные данные по измерению дисперсий шумовых аттракторов радиояростной температуры водных растворов NaCl, Al(NO₃)₃ в ряду из двенадцати последовательных разведений от C1 (100¹ раз) до C12 (100¹² раз) для каждого. Значения дисперсий шумовых аттракторов, которые с поправкой на значения шумовых аттракторов радиояростной температуры соответствуют коэффициентами поглощения, значимо отличаются в ряду последовательных разведений. Отличие значений дисперсий шумовых аттракторов растворов достигает 37% (между C1 и C9) и 23% (между C6 и C12) в ряду последовательных разведений NaCl, Al(NO₃)₃, соответственно, и обусловлено механизмом кооперативного взаимодействия ионов (ion–water cooperative interactions) с молекулами воды, расположенными за пределами первой гидратной оболочки.

Таким образом, продемонстрирована принципиальная возможность фиксации изменения переменной составляющей радиояростной температуры для растворов нормального и высокого разведения базовых веществ. Показано, что для высоких разведений исследуемых веществ характерно различие дисперсии шумового аттрактора переменной составляющей радиояростной температуры. Выявлена индивидуальность диэлектрических свойств растворов веществ при нормальных и высоких разведениях для различных базовых веществ. В нашей работе сделано предположение, что выявленная динамика диэлектрических свойств растворов при высоких разведениях определяется развитой гидратной оболочкой ионов, значительно превышающей размеры гидратных оболочек ионов при нормальных концентрациях веществ и способной излучать в области 61,2 ГГц.

[1] F. Kremer and A. Schönhal, Broadband dielectric spectroscopy (Springer), Molecular and collective dynamics of (polymeric) liquid crystals, (2003).

[2] W. Wachter, Š. Fernandez, R. Buchner, G. Hefter, Ion association and hydration in aqueous solutions of LiCl and Li₂SO₄ by dielectric spectroscopy, The Journal of Physical Chemistry B, 111, 9010-9017, (2007).

[3] S. Liu, G.-z. Jia, S. Zhang, Consideration of fractal and ion–water cooperative interactions in aqueous Na₂SO₄ and K₂SO₄ solutions by dielectric relaxation spectroscopy, Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, 441, 15-22, (2016).

[4] N. Penkov, Antibodies processed using high dilution technology distantly change structural properties of IFN γ aqueous solution. Pharmaceutics, 13, 1864, (2021).

Влияние сильных магнитных полей на некоторые свойства водных растворов NaCl

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

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

E-mail rusa@kapella.gpi.ru

Внедрение приборов и процедур, использующих сильные магнитные поля (СМП) с индукцией > 1 Тл, таких как магнитная томография, заставляет исследовать влияние СМП не только на биообъекты (клетки, ткани, органы) но и на воду и водные растворы. Например, получены данные о влиянии постоянного магнитного поля на концентрацию растворенного в дистиллированной воде молекулярного кислорода [1]. Обнаружены изменения некоторых оптических свойств [2], скорости испарения [3] и ряда других физико-химических характеристик.

В опытах с водными растворами существенное влияние на магнитные эффекты оказывали соли. Например, было показано, что магнитное поле с индукцией 0,7 Тл может снизить значение рН водного солевого раствора почти на 0,25 единицы [4]. Было обнаружено, что проводимость водного раствора CaCl_2 после воздействия магнитного поля может увеличиваться или уменьшаться относительно контроля в зависимости от концентрации соли [5]. Присутствие катионов и анионов также может существенно влиять на многие другие физико-химические характеристики водных растворов [6-8].

В данном исследовании с помощью высокоточных измерительных приборов мы оценили ряд физико-химических свойств водных растворов NaCl, а именно: концентрацию перекиси водорода, концентрацию растворенного молекулярного кислорода, рН и окислительно-восстановительный потенциал. Условия эксперимента включали варьирование концентрации NaCl и индукции магнитного поля. Изучены физико-химические свойства водных растворов NaCl в широком диапазоне концентраций от 10^{-7} до 1М. Установлено, что постоянные магнитные поля с индукцией до 7 Тл существенно влияют на физико-химические свойства этих растворов. Во-первых, мы обнаружили изменение рН (~ 0.2), зависящее от напряженности магнитного поля, как в воде, так и в растворах NaCl. Этот эффект не был связан с присутствием в воде катионов натрия или анионов хлора. Во-вторых, с увеличением индукции магнитного поля имеется тренд к увеличению окислительно-восстановительный потенциал водных растворов NaCl. Магнитное поле не вызывало изменений концентрации растворенного молекулярного кислорода в деионизированной воде. Однако в водных растворах NaCl увеличение индукции магнитного поля приводило к снижению концентрации растворенного молекулярного кислорода, тогда как относительное уменьшение зависело от концентрации NaCl. В-третьих, показано, что под действием магнитного поля на раствор NaCl скорость образования пероксида водорода увеличивается с увеличением концентрации NaCl. В работе также оценивается влияние перемешивания потока во время пробоподготовки на физико-химические свойства растворов.

1. Ueno S., Iwasaka M., Kitajima T. // Journal of Applied Physics. 1994 V. 75. 7174.
2. Pang X.-F., Deng B., Tang B. // Modern Physics Letters B. 2012. V. 26. 1250069
3. Seyfi A., Afzalzadeh R.A., Hajnorouzi M. // Chemical Engineering and Processing - Process Intensification. 2017. V. 120. 195-200
4. Parsons S.A., Wang B.-L., Judd S.J., Stephenson T. // Water Research. 1997. V. 31. 339-342.
5. Ayrapetyan S.N., Grigorian K.V., Avanesian A.S., Stamboltsian K.V. Bioelectromagnetics. 1994. V. 15. 133-142.
6. Al Helal A., Soames A., Gubner R., Iglauer S., Barifcani A. // Journal of Colloid and Interface Science. 2018. V. 509. 472-484.
7. Silva I.B., Queiroz Neto J.C., Petri D.F.S. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2015. V. 465. 175-183.
8. Wang X.L., Zhao J.D., Liu Z.A., Zhao E.J., Yang X., Shao X.J. // Desalination and Water Treatment. 2018. V. 124. 125-133.

Эволюция распределения наночастиц золота по размерам под действием лазерного излучения

Симакин А.В.¹, Гудков С.В.², Смирнова В.В.³

Место работы: *Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва.*
Адрес: г. Москва, ул. Вавилова, 38

E-mail: veronauskova@mail.ru

Целью работы является исследование динамики распределения наночастиц золота при лазерной фрагментации водных растворов наночастиц золота, определение минимальных размеров, фрагментированных наночастиц и определение предельных значений концентраций при которых наступает процесс агломерации.

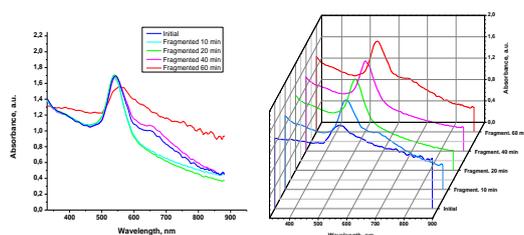


Рис.1. Эволюция спектров поглощения коллоидных растворов наночастиц золота при различных временах фрагментации.

При облучении коллоидного раствора наночастиц золота были получены спектры поглощения коллоидного раствора при различном времени облучения (0, 10, 20, 40 и 60 мин.) (рис. 1). Из полученных экспериментальных результатов следует, что в первое время происходит интенсивная фрагментация наночастиц золота и резкое увеличение концентрации. Затем, при достижении пороговой концентрации, наблюдается уменьшение числа мелких частиц в коллоиде и образование агломератов. Процесс образования агломератов может быть объяснен увеличением вероятности контактированием мелких наночастиц друг с другом. Скорость этого процесса напрямую связана с величиной концентрации – чем больше концентрация наночастиц, тем число контактов наночастиц будет больше и, как результат, скорость образования агломератов наночастиц должна быть выше [1].

[1]. Simakin A.V., Baimler I.V., Smirnova V.V., Uvarov O.V., Kozlov V.A., Gudkov S.V. Evolution of the Size Distribution of Gold Nanoparticles under Laser Irradiation. // *Physics of Wave Phenomena*, 2021, Vol. 29(2), P. 102–107. (<https://doi.org/10.3103/S1541308X21020126>)

Атом позитрония в растворах: возможность быстрой диагностики канцерогеноопасных соединений

Л.И. Земская¹, М.П. Иванова^{1,2}, А.С. Борисов², С.В. Степанов¹, А.А.Фенин²

1- НИЦ «Курчатовский Институт» - Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И.Алиханова, 117218, Москва, Б.Черемушкинская, 25

2- Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, 125047 Москва Миусская пл., 5
stepanov@itep.ru

В большинстве случаев злокачественные опухоли возникают у людей вследствие контактов человека с канцерогенами. Для идентификации их канцерогенной активности необходимо проведение различных испытаний. Применение медико-биологических и эпидемиологических методов оказывается длительной и дорогостоящей процедурой, тогда как число веществ, подлежащих тестированию, велико. Поэтому разрабатываются физико-химические методы, позволяющие существенно ускорить этот процесс. Одним из таких методов является K_e -тест, разработанный Дж. Бакалом [1]. Метод основан на измерении константы K_e скорости захвата молекулами тестируемого вещества избыточных электронов, генерируемых импульсным электронным ускорителем. Этот метод показал высокий процент корреляции с биологическими тестами (>80%) [2]. В настоящей работе для диагностики канцерогенов мы предлагаем использовать позитронную аннигиляционную спектроскопию.

Известно, что химические канцерогены являются сильными электрофилами [3]. Их электрофильные группы атакуют нуклеофильные центры ДНК, вызывая мутагенез и канцерогенез. В молекулярных средах атом позитрония (Ps) образуется в результате комбинации термализованного позитрона с одним из трековых электронов: $e^- + e^+ \Rightarrow Ps$ [4]. Поэтому, если испытуемое на канцерогенность (электрофильное) вещество S растворить в измерительной ячейке позитронного спектрометра (C_s – концентрация этого вещества), то оно будет перехватывать электроны и уменьшает вероятность образования Ps: $Y = Y_0/[1 + Q_s * C_s]$. Коэффициенты ингибирования Q_s образования Ps, можно легко измерять и использовать для характеристики канцерогенной активности исследуемого вещества [4-6].

В качестве среды для проведения позитронных измерений был выбран диоксан (также были опробованы вода, этанол и ц-гексан). В нем выход орто-позитрония очень большой (52%), и тестируемые вещества достаточно хорошо растворяются.

Для решения поставленной задачи мы провели измерения большого набора фенольных соединений и определили соответствующие коэффициенты Q_s . Показано, что они хорошо коррелируют с канцерогенной активностью.

Отдельно обсуждается влияние протонирования аминных групп некоторых соединений (в результате их метаболической активации в живых организмах) на вероятность образования Ps и на экспериментально измеряемые коэффициенты ингибирования.

[1] Bakale G.E. A Carcinogen-Screening Test Based on electrons. In «Linking the Gaseous and Condensed Phases of Matter. The Behaviour of slow Electrons», p.561; Christophorou L.G., Illenberger E. and Schmidt W. Plenum Press, New York, 1994.

[2] R. Benigni “The first US National Toxicology Program exercise on the prediction of rodent carcinogenicity: definitive results”. Mutation Research v.387, 35 (1997)

[3] Miller E.C. “Some Current Perspectives on Chemical Carcinogenesis in Humans and Experimental Animals: Presidential Address Cancer Research. V.38, pp.1479-1496, 1978

[4] Byakov V.M. J. Int. Radiat. Phys. Chem., 1976, V.8, P.283; J. de Phys., IV, Colloque C4, Supplement II, 1993, v. 3.

[5] Byakov V.M., Stepanov S.V., Stepanova O.P. Material Science Forum, 2009, v. 607p. 223.

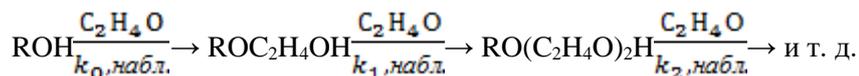
[6] Byakov V.M., Stepanov S.V., Stepanova O.P. PhysStatus Solidi, C6, № 11, 2009, p. 2503.

Новый метод исследования ассоциации спиртов по кинетике реакции оксиэтилирования

Стуль Б.Я.

ООО «НПП «НефтеСервисКомплект», Москва,
b.st@mail.ru

Реакция оксиэтилирования спиртов в общем виде может быть представлена следующей схемой:



Это последовательная по спирту необратимая реакция, которая может иметь много стадий, но в данном случае речь идет, в основном, о первой стадии данной реакции, характеризуемой константой скорости $k_{0, \text{набл.}}$.

Из литературных данных известно, что в условиях основного катализа скорость реакции имеет первые порядки по концентрациям оксида этилена (ОЭ) и катализатора. Ожидаемый также первый порядок по концентрации спирта не наблюдается. Предполагается, что отклонения от кинетики первого порядка по концентрации спирта, связаны с ассоциацией молекул спирта за счет образования водородных связей.

Целью настоящей работы явилась попытка создания уравнения, описывающего кинетику данной реакции с учетом влияния ассоциации и получение на его основе наряду с кинетическими параметрами, параметров ассоциации спиртов.

Объектами исследования являлись первичные спирты нормального строения состава C_1 - C_7 включительно а также спирт C_{10} . Исследования проводились в проточном реакторе смешения в интервале температур 60-180°C при давлении 1,4 МПа. Использовались коммерческие спирты, которые подвергались дополнительной осушке. В качестве катализатора использовался алкоксид натрия соответствующего спирта. Анализ проводился методом ГЖХ.

При проведении экспериментов было замечено, что чем выше выход первого продукта реакции, тем ниже, при прочих равных условиях, наблюдаемая константа скорости, рассчитанная по уравнению первого порядка по концентрации спирта. Добавление в исходную реакционную смесь небольших количеств первого продукта реакции приводит к аналогичному эффекту. Торможение продуктом реакции является характерной особенностью обратимых реакций. Но данная реакция необратима. Исходя из этого было подобрано уравнение, где важная роль отводится концентрации первого продукта реакции. Это уравнение для проточного реактора смешения имеет вид (1)

$$W = (C_0^0 - C_0) / \tau = k_{0, \text{набл.}} \cdot C_k \cdot C_0 \cdot (C_c^0 - nC_1) \quad (1)$$

где W - скорость реакции, определяемая по убыли ОЭ; C_0^0 и C_0 – концентрации ОЭ в исходной смеси и в реакторе соответственно; τ – время пребывания реакционной смеси в реакторе; $k_{0, \text{набл.}}$ - наблюдаемая константа скорости первой стадии реакции; C_k и C_1 – концентрации в реакторе катализатора и первого продукта реакции соответственно; C_c^0 - концентрация спирта в исходной смеси; n - константа зависящая от температуры и от концентрации спирта, если она меняется в широких пределах.

В реакторе смешения проводилась серия не менее чем из 4-х экспериментов в которой варьировалось время пребывания и концентрация катализатора. Затем с использованием линейного метода наименьших квадратов подбиралось такое значение параметра n при котором среднеквадратичный разброс значений константы скорости относительно среднего значения был минимальным.

Недостатком уравнения является то, что параметр n по сути является подгоночным. Но оказывается, что ему и уравнению можно придать физический смысл, если принять следующие допущения

1. Молекулы спирта связаны за счет водородных связей в линейные цепочечные ассоциаты со средним числом молекул равным n .

2. Из всех молекул цепочечного ассоциата в реакцию вступает только одна из двух концевых молекул спирта (терминальная), атом водорода гидроксильной группы которой, не участвует в образовании водородной связи.

Исследование супрамолекулярных систем методами двумерной спектроскопии ЯМР в водных растворах

В. А. Шпотя¹, Е.С. Медянцева^{1,2}, Н. А. Лобова^{1,2}, А.М. Перепухов¹, А.В. Максимычев¹

1- Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный, Институтский пер. д.9

2- ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН - Центр фотохимии, г. Москва, ул. Новаторов д.7а, к.1

valeriya.shpotya@phystech.edu

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) представляет собой высокоточный метод получения информации о ядрах с ненулевым спином в составе соединений, многообразие экспериментов которого позволяет описывать внутримолекулярные и межмолекулярные взаимодействия различной природы. Для соединений органической природы метод ЯМР является ведущим неразрушающим методом при исследовании структур соединений и установления взаимосвязей структура — свойство [1]. Этот метод также пригоден для исследования равновесных систем «гость-хозяин» в водных растворах, представляющих интерес для изучения поведения органических «гостей» и молекул-кавитандов, обладающих внутренней полостью.

Структурно жесткие молекулы-кавитанды обладают разной растворимостью в воде в зависимости от типа кавитанда, и по-разному проявляются спектрально. В случае слабых констант устойчивости комплексов «гость-хозяин», например, для циклодекстринов, интерпретация сдвигов сигналов протонов в одномерных спектрах может быть затруднена.

С целью однозначной интерпретации одномерных спектров и количественной оценки характеристик соединения мы исследовали систему стирильный краситель-циклодекстрин методами корреляционной и NOE спектроскопии.

Для получения достаточно разрешенного спектра на спектрометре с частотой 500 МГц для ядер ¹H были выбраны следующие параметры для двумерных экспериментов: разрешение 512x1024 точек, время релаксации 1с.

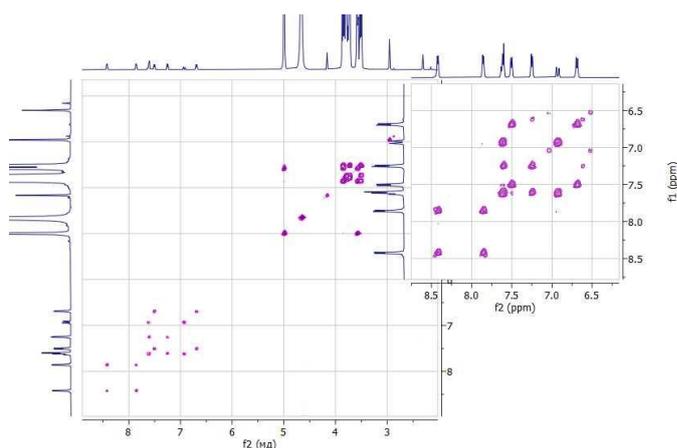


Рис.1 COSY DAST@b-CD в D2O

Таким образом, спектры COSY и ROESY позволяют детектировать взаимодействия ядер между соседними и пространственно близкими группами и интерпретировать одномерный протонный спектр. Это необходимо для определения структуры супрамолекулярных систем краситель-кавитанд, которые интересны для молекулярного ассемблинга [2], а также имеют потенциал для биологических применений, поэтому важно их исследовать в биологически-естественной среде – водных растворах.

[1] E. Breitmaier, Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry (Wiley), 2, (2002).

[2] S.P. Gromov et al, Photocontrolled Molecular Assembler Based on Cucurbit[8]uril: [2+2]- Autophotocycloaddition of Styryl Dyes in the Solid State and in Water, European Journal of Organic Chemistry, p. 2587-2599, (2010).

Термодинамическое полуэмпирическое моделирование каталитического действия водорастворимого фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ на биоактивность *Streptococcus Thermophiles* и *Chlorella Vulgaris* Growth

А.Канбар², А.А.Блохин², Ж.К.Шаймарданов¹, Б.К.Шаймарданова¹, Н.А.Куленова¹,
В.А.Кескинов², Н.А.Чарыков^{2,3}, Л.В.Герасимова²

¹ Центр «Veritas», Восточно-Казахстанского технического университета им.Д.Серикбаева, ул.Серикбаева. 19, 070000, Усть-Каменногорск, Казахстан

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 26, Московский пр., 190013 Санкт-Петербург, Россия;

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ», 5, ул. Проф. Попова, 197376 Санкт-Петербург, Россия

keskinov@mail.ru

Мы использовали фуллеренол $C_{60}(OH)_{24}$, полученный щелочным гидролизом прекурсора $C_{60}Br_{24}$ с хроматографической чистотой ≈ 98 мас.% [1, 2].

Первичная культура для исследований была основана на живых культурах йогурта (термофилы *Streptococcus*). Сырьем для проведения исследований служило цельное молоко, пастеризованное в лаборатории. Концентрация фуллеренола $C_{60}(OH)_{24}$ варьировалась в диапазоне 0,0002-0,02 г/дм³. Согласно результатам потенциометрии, было установлено, что фуллеренол практически не оказывает катализирующего или ингибирующего действия на образование молочной кислоты. При анализе морфологии образующихся структур кокка было показано, что фуллеренол оказывает ингибирующее действие на образование цепных кокков. Константы равновесия псевдореакций образования диплококка и стрептококка из (моно)кокков оценивались в рамках приближения локального равновесия.

Также нами было исследовано каталитическое действие фуллеренола на рост *Chlorella Vulgaris* в условиях ограниченной ресурсной базы роста и в условиях окислительного стресса. Концентрацию катализатора варьировали в диапазоне 0,01–1,0 г/дм³. Окислительный стресс был организован добавлением перекиси водорода с концентрацией 1,0 г/дм³. Полученные кинетические данные были обработаны методом формальной классической кинетики. Псевдопорядок процесса роста хлореллы обыкновенной в условиях ограниченного ресурса, по данным Хлореллы, равен -2, кривая зависимости концентрации хлореллы от времени вогнута при всех концентрациях фуллеренола. Псевдопорядок процесса подавления *Chlorella Vulgaris* в условиях окислительного стресса, по данным Хлореллы, составляет +2, кривая зависимости концентрации хлореллы от времени выпуклая при всех концентрациях фуллеренола. Кинетика роста хлореллы обыкновенной в условиях ограниченных ресурсов также была обработана модельным уравнением Верхульста логистического роста, и это уравнение описывает кинетику наиболее точно и адекватно. Установили, что в условиях ограниченных ресурсов фуллеренол в низких концентрациях (менее 0,1 г/дм³) катализирует - ускоряет рост хлореллы, а в более высоких концентрациях (0,1–1,0 г/дм³) подавляет рост хлореллы. Для условий окислительного стресса авторы установили, что при всех концентрациях фуллеренола он значительно подавляет процессы подавления-депопуляции хлореллы, поэтому фуллеренол проявляет достаточно сильное антиоксидантное действие. Продемонстрировано, что уравнение Верхульста может быть удовлетворительно использовано для описания различных природных процессов.

Исследования были поддержаны проектом Российского научного фонда № 22-23-00013 и программно-целевым финансированием по теме BR10965186 "Разработка и внедрение геоинформационной поддержки "умного" сельского хозяйства для совершенствования управления агропромышленным комплексом", финансируется Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан

[1] K.N.Semenov, N.A.Charykov, B.M.Axel'rod. Solubility of Bromoderivatives $C_{60}Br_n$ ($n = 6, 8, 24$) in 1-Chloronaphthalene and 1-Bromonaphthalene In Temperature Range (10 to 60)°C. J. Chem. Eng. Data. 2010. V.55. P.2373-2378.

[2] Podolsky N.E., Marcos M.A., Charykov N.A., et al. Physico-chemical properties of $C_{60}(OH)_{22-24}$ water solutions: density, viscosity, refraction index, isobaric heat capacity and antioxidant activity. J. of Mol. Liq, 2019, 278, P. 342–355.

Processing of multidisciplinary data on research into water solutions is in high demand

E. Mikus¹

1 – LabMagister Training and Science Ltd., Hungary

uhdilutions@protonmail.com

Today, research into the water properties is one of the most important scientific directions. Water is a unique heterogeneous system [1]. Every year scientists face an increasing number of questions concerning its structure [2], thermodynamic [3], biological [4] properties. In turn, the answers to these questions are the foundation for new scientific and applied developments in the field of medicine, pharmaceuticals [5] and even energy [6].

In recent years, scientists from different countries have carried out a considerable amount of research aimed at studying the properties of water [7]. Articles on this topic are regularly published on the pages of cited journals devoted to physical, chemical, biological, and medical research. All this naturally leads to a crisis of interdisciplinary communication, which impedes the development of this area of science. Several attempts have been made to generalize the existing information. Thus, Water Structure and Science project [8], created by prof. Martin Chaplin, is a knowledge base on the properties of water. Most of the materials concern the physical and chemical properties of water. The site also contains more than 4,000 links to thematic publications. The Emmind project [9] is a popular science portal, as well as a large aggregator of scientific publications, including those devoted to the study of the structure of water, theories of the interaction of water with fields of various natures, the theory of exclusion water, etc.

Our project Uhdilutions [10] is a scientific and informational platform. It is aimed at forming an international community of specialists in the field of water properties research, as well as ultrahigh dilutions. The project was founded in 2019. Its purpose is to search for and disseminate thematic scientific information on the indicated topics. The project team creates a permanent independent platform for providing relevant scientific data and their discussion. Another goal of the project is to convey information about cutting-edge research of water properties, high dilutions to young scientists and the public. Today, the site operates as a general knowledge base and a popular science portal, open for publishing the opinions of any specialist, as well as discussions on these topics.

The emergence of such scientific and information projects is evidence of the increased interest of researchers in this topic and an integral stage in the development of a new scientific direction. Such projects provide information exchange between different scientific groups, which improves the quality of research.

1. <https://uhdilutions.com/library/water-is-/>
2. DShi R. and Tanaka H. Direct evidence in the scattering function for the coexistence of two types of local structures in liquid water, *Journal of the American Chemical Society*, 142, 6, 2868-2875, (2020)
3. Cisneros G. A., Wikfeldt K. T., Ojamäe L., Lu J., Xu Y., Torabifard H., Bartok A.P., Csanyi G., Molinero V. and Paesani, F., Modeling molecular interactions in water: From pairwise to many-body potential energy functions, *Chemical reviews*.116, 13, 7501 – 7528, (2016).
4. Cheng C.H., Lin K.J., Hong C.T., Wu D., Chang H.M., Liu C.H., Hsiao I.T., Yang C.P., Liu Y.C. and Hu C.J., Plasmon-Activated Water Reduces Amyloid Burden and Improves Memory in Animals with Alzheimer's Disease, *Scientific Reports*. 9, 1, 13252, (2019).
5. Tarasov S.A., Gorbunov E.A., Don E.S., Emelyanova A.G., Kovalchuk A.L., Yanamala N., Schleker S., Klein-Seetharaman J., Groenestein R., Tafani J.-P., van der Meide P., and Epstein O., Insights into the Mechanism of Action of Highly-Diluted Biologics, *The Journal of Immunology*, 205, 1345-1354, (2020).
6. Spitsin A. I., Bush A. A., and Kamentsev K. E, Piezoelectric and dielectric properties of Bi₃TiNbO₉ prepared by hot pressing from powders activated using the serial dilution method, *Scientific Reports*, 10, 1-13, (2020).
7. according to Google Scholar (www.scholar.google.com) from January 1, 2017 to December 1, 2021
8. <https://water.lsbu.ac.uk/water/>
9. https://emmind.net/endogenous_fields-mind-water_electromagnetic_fields-coherence_domains.html
10. <https://uhdilutions.com/>

ISBN 978-5-6045474-4-1

