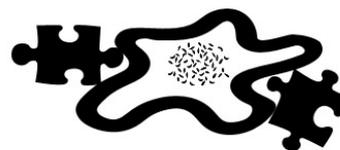


МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Председатель:
проф. Уваров Александр Викторович



СТРУКТУРНОЕ КЛАСТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛЯРНОЙ МОЛЕКУЛЫ $C_{60}F_{18}$ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ С ПОМОЩЬЮ ТЕОРИИ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ

Горячевский А.В.

НИИ «Курчатовский институт», Москва, Россия
E-mail: goryachevsky94@gmail.com

Для адекватного описания адсорбции и самоорганизации полярных молекул $C_{60}F_{18}$ на поверхности [1] необходимо знать электрические и электронные свойства отдельной молекулы: её электрический дипольный момент (ЭДМ), распределения напряжённости электрического поля и электронной плотности. С помощью различных методик теории функционала плотности (ТФП) впервые рассчитаны упомянутые свойства с контролируемой точностью. На основе разных приближений ТФП получена достоверная величина ЭДМ молекулы $C_{60}F_{18}$ в диапазоне от 10 до 11 Д. Для двух взаимно перпендикулярных осей x и y (ось z совпадает с направлением ЭДМ молекулы, начало координат – с её электростатическим центром тяжести) при $z = 0$ (рис. 1) построено распределение z -компоненты напряжённости электрического поля $E_z(x)$, $E_z(y)$ (рис. 2).

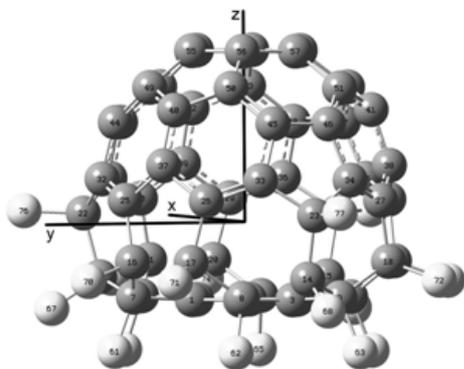


Рис.1. Пространственная структура молекулы $C_{60}F_{18}$.

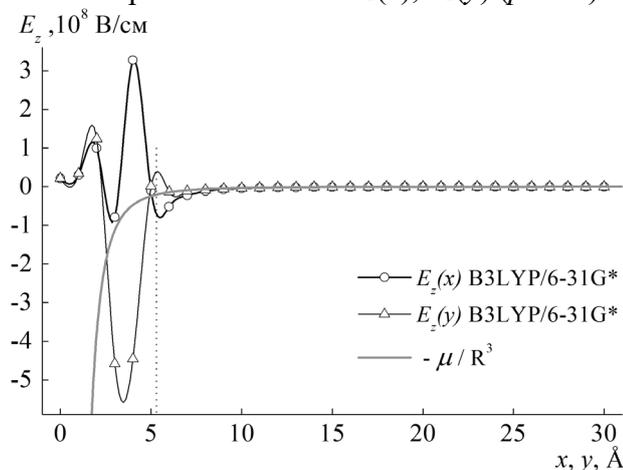


Рис.2. Распределение z -компоненты напряжённости электрического поля $E_z(x)$, $E_z(y)$ в плоскости $z = 0$ (см. рис. 1), рассчитанное в приближении ТФП V3LYP/6-31G*. Для сравнения приведено распределение напряжённости электрического поля по формуле дипольного приближения с ЭДМ, равным 10,1 Д в приближении V3LYP/6-31G*

Зависимости $E_z(x)$ и $E_z(y)$ соответствуют анизотропному распределению электрического поля во внутримолекулярной области пространства. Они носят осциллирующий характер, достигая максимума $+3,3 \cdot 10^8$ В/см для $E_z(x)$ и минимума $-5,5 \cdot 10^8$ В/см для $E_z(y)$ вблизи внутренней границы углеродного каркаса. За пределами границы каркаса по мере удаления от центра молекулы напряжённости $E_z(x)$ и $E_z(y)$ стремятся к изотропному распределению, описываемому формулой дипольного приближения, справедливой на больших расстояниях от центра молекулы по сравнению с её размером.

Тем не менее, известное приближение точечного диполя здесь выполняется с точностью 30% уже на расстояниях, вдвое больших размера молекулы.

Выявленная в [1] физическая адсорбция молекулы $C_{60}F_{18}$ на поверхности Au(111) предполагает малое возмущающее воздействие поверхности на саму молекулу. Это позволило нам сравнить рассчитанные по ТФП распределения электронной плотности высших занятых (ВЗМО) и низших вакантных (НВМО) молекулярных орбиталей с их образами, полученными в [1] с помощью сканирующей туннельной спектроскопии.

В рамках квантово-химического моделирования были проведены расчеты кластера, описывающего взаимодействие молекулы $C_{60}F_{18}$ с поверхностью высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ). В качестве кластера $C_{60}F_{18}$ была выбрана молекула CH_3F , а в качестве модельной системы для поверхности ВОПГ была выбрана молекула бензола C_6H_6 . С помощью методов Хартри-Фока (ХФ) [2], Мёллера-Плессе 2-го порядка (МП2) [3] и теории функционала плотности (ТФП) [4] были построены поверхности потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий CH_3F с C_6H_6 (рис. 3), а также построены поверхности ВЗМО и НВМО системы $H_3CF-C_6H_6$.

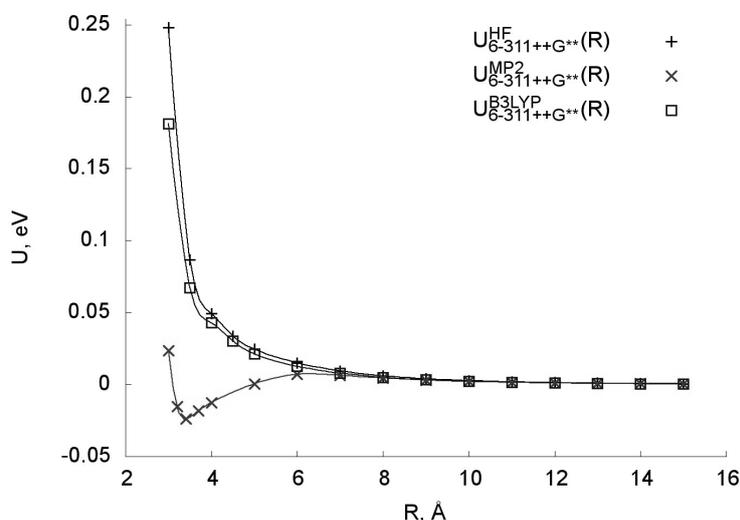


Рис.3. Поверхности потенциальной энергии для кластера $H_3CF-C_6H_6$, рассчитанные разными методами

В результате сканирования неэмпирическим методом МП2 поверхности потенциальной энергии межмолекулярных взаимодействий доказана физическая адсорбция молекулы на поверхности подложки без образования химических полуионных связей C—F...C [5]. Дано детальное объяснение отсутствию химической формы адсорбции при взаимодействии $C_{60}F_{18}$ с ВОПГ на основе теории молекулярных орбиталей [3].

Литература

1. Bairagi K., Bellec A., Chumakov R.G. et al. Surf. Sci. 2015. V. 641. P. 248–251.
2. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 394 с., ил.
3. Фудзинага С. Метод молекулярных орбиталей. Пер. с японск. М.: Мир, 1983. 461 с., ил.
4. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. Phys. Rev. A. 1965. V. 140. №4. P. A1133–A1138.
5. Sato Y., Itoh K., Hagiwara R. et al. On the so-called "semi-ionic" C-F bond character in fluorine-GIC. Carbon. 2004. V. 42. P. 3243–3249.

ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ СВЯЗЕЙ КОМПОНЕНТОВ БУФЕРНОГО РАСТВОРА С ДНК-ПОЛИМЕРАЗОЙ Phi29 В ПРОЦЕССЕ ОДНОМОЛЕКУЛЯРНОГО ДНК-СЕКВЕНИРОВАНИЯ: МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Захаров А.А., Пластун И.Л., Наумов А.А.

СГТУ им. Гагарина Ю.А., ИПИТуК, Саратов, Россия

E-mail: wolfserk@mail.ru

Целью данной работы является моделирование взаимодействия компонентов одномолекулярного ДНК-секвенирования, а именно: элементов буферного раствора с ДНК-полимеразой Phi29, состоящего из: трис(гидроксиметил)аминометана (6) — хлороводород — хлорид магния (1) — сульфат аммония (1).

Секвенирование — это общее название методов, которые позволяют установить последовательность нуклеотидов в молекуле ДНК, в частности исследуется процедура одномолекулярного секвенирования в реальном времени [1].

Идея метода состоит в определении последовательности ДНК за счет наблюдения за работой единичной молекулы ДНК-полимеразы в реальном времени. При этом ДНК-полимераза достраивает вторую цепь исследуемой молекулы ДНК, используя нуклеотиды, меченные различными флуоресцентными метками, регистрируя которые можно понять, какой нуклеотид ДНК-полимераза встраивает в настоящий момент.

В настоящее время данная методика является относительно новой и имеет преимущество в виде возможности получения очень длинных последовательностей ДНК (в среднем порядка 20000 нуклеотидов, вплоть до 60000 нуклеотидов), но актуальной является корректная настройка приборов, производящих секвенирование ДНК и подбор необходимой концентрации буферного раствора, необходимого для ДНК-секвенирования. На рисунке 1 представлена рассчитанная нами структура молекулы ДНК, а также структура молекулярного комплекса трис(гидроксиметил)аминометан — хлорид магния.

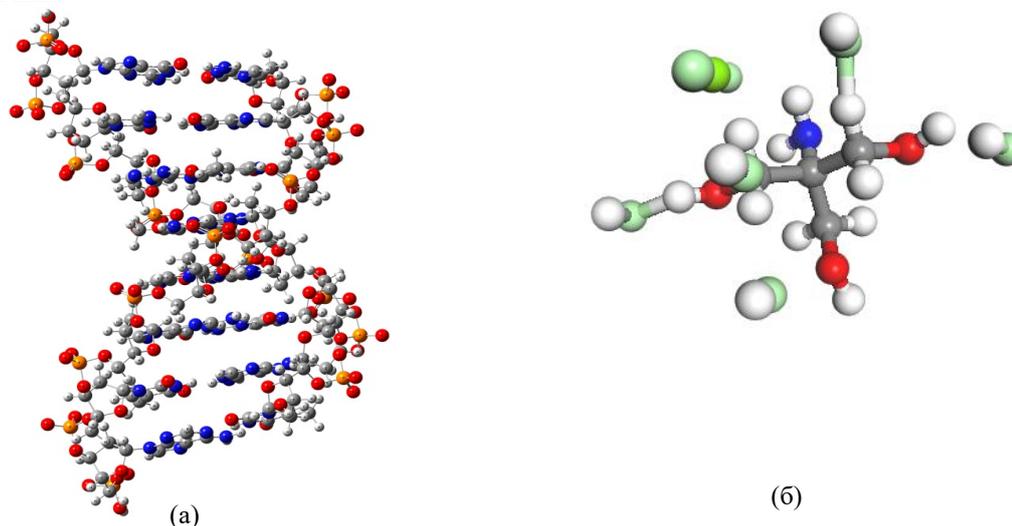


Рис. 1 Структура (а) Молекулы ДНК (б) трис(гидроксиметил)аминометан - хлорид магния

Молекулярное моделирование производилось при помощи программного комплекса BIOVIA Material Studio [2], поскольку данный комплекс включает в себе функции множества других известных программных пакетов, таких как: Gaussian, DFTB+, DMol3, VAMP, при помощи которых можно в полной мере рассчитать молекулярное взаимодействие.

На рисунке 2 представлена структура, образующегося молекулярного комплекса и его КР-спектр, рассчитанные при помощи пакета Material Studio.

Цифрами на рисунке 2 отмечены частоты, характерные для составляющих молекулярного комплекса: 1(134 см^{-1}) — хлорид магния, 2(2319 см^{-1}), 3(2630 см^{-1}), 4(2946 см^{-1}), 5(3657 см^{-1}), — трис(гидроксиметил)аминометан, 6(3836 см^{-1}) — сульфат аммония. Из графика видно, что основное вещество, участвующие в образовании водородных связей — это трис(гидроксиметил)аминометан, поскольку его пики лежат в области образования водородных связей. При необходимости создания прочных супрамолекулярных соединений, повышающих качество секвенирования, необходимо увеличивать концентрацию трис(гидроксиметил)аминометана, поскольку он является базовым веществом для создания супрамолекулярных соединений на основе водородных связей.

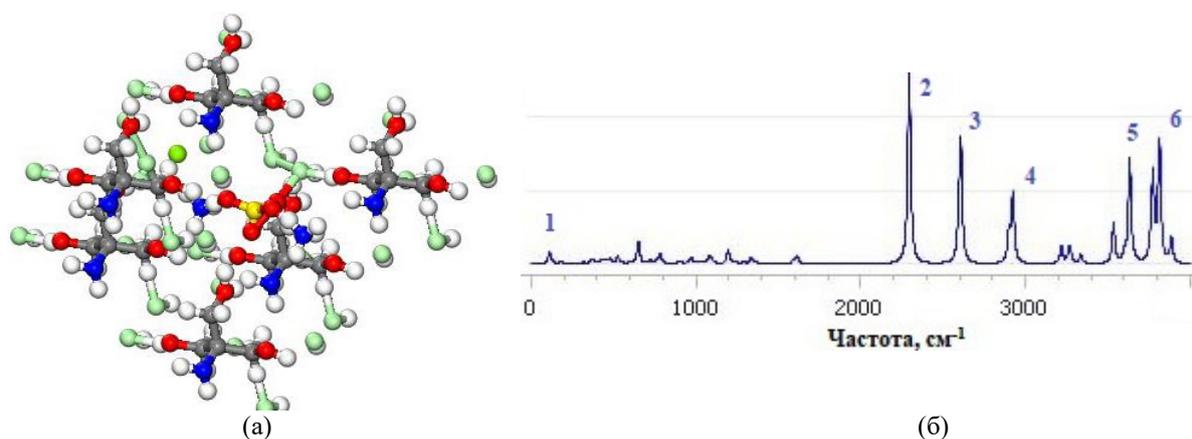


Рис. 2. Структура (а) и КР-спектр (б) молекулярного комплекса трис(гидроксиметил)аминометана (6) — хлороводород — хлорид магния (1) — сульфат аммония (1)

Литература

1. Ахунов Э.Д., Вахитов В.А., Чемерис А.В.. Секвенирование ДНК. - М.: Наука, 1999. — 427 с.
2. Гонсалвес К., Хальберштадт К., Лоренсин К., Наур Л. Наноструктуры в биомедицине. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.

УСЛОВИЕ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЯВЛЕНИЯ САМОЗАХВАТА В ПРОЦЕССЕ СТИМУЛИРОВАННОЙ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОЙ КОНВЕРСИИ С ОБРАЗОВАНИЕМ ГОМОЯДЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Зинган А.П., Васильева О.Ф.

ПГУ им. Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, Молдова, Приднестровье
E-mail: zingan.anna@mail.ru

Для описания динамики системы атомов и молекул используем гамильтониан взаимодействия H_{int} , описывающий явление индуцированной рамановской атомно-молекулярной конверсии как единый процесс под действием двух коротких импульсов резонансного лазерного излучения с учётом процессов упругих межчастичных взаимодействий

$$H_{\text{int}} = \hbar g (\hat{a} \hat{a} \hat{b}^+ \hat{c}_1 \hat{c}_2^+ + \hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{b} \hat{c}_1^+ \hat{c}_2) + \frac{1}{2} \hbar \nu_1 \hat{a}^+ \hat{a}^+ \hat{a} \hat{a} + \frac{1}{2} \hbar \nu_2 \hat{b}^+ \hat{b}^+ \hat{b} \hat{b} + \hbar \nu \hat{a}^+ \hat{a} \hat{b}^+ \hat{b}, \quad (1)$$

где \hat{a} и \hat{b} — бозонные операторы уничтожения атомного и молекулярного состояний соответственно, \hat{c}_1 и \hat{c}_2 — операторы уничтожения фотонов с частотами ω_1 и ω_2 , g — константа атомно-молекулярной конверсии, а ν_1 , ν_2 , ν — константы межатомного, межмолекулярного и атомно-молекулярного взаимодействий соответственно.

Вводя в рассмотрение плотности частиц $n = |a|^2$, $N = |b|^2$, $f_{1,2} = |c_{1,2}|^2$ и две компоненты «поляризации» $Q = i(aab^*c_1c_2^* - a^*a^*bc_1^*c_2)$ и $R = aab^*c_1c_2^* + a^*a^*bc_1^*c_2$, удается получить основное уравнение, описывающее временную эволюцию плотности молекул N , которое удобно представить в виде уравнения колебаний нелинейного осциллятора

$$(dN/dt)^2 + W(N) = 0, \quad (2)$$

где $W(N) = V(N) + U(N)$, $V(N) = 16N(1/2 - N)^2(N_0 - N + f_{10})(N_0 - N - f_{20})$, $U(N) = (N - N_0)^2((\Lambda_2/2 - \Lambda_1)(N + N_0) + \Lambda_1 + \delta)^2$. Здесь $\Delta = 2\omega - \Omega + \omega_1 - \omega_2$ — расстройка резонанса, N_0, n_0, f_{10}, f_{20} — начальные плотности частиц, $\delta = \Delta/g$, $\Lambda_1 = (2\nu_1 - \nu)/g$, $\Lambda_2 = (2\nu - \nu_2)/2g$ — нормированные расстройка резонанса и коэффициенты межчастичного взаимодействия соответственно. Слагаемое $V(N)$ описывает только процесс стимулированной рамановской конверсии в конденсате, а слагаемое $U(N)$ связано с учетом упругих межчастичных взаимодействий расстройки резонанса. Именно слагаемое $U(N)$ и ответственно за существование явления самозахвата.

Изучая зависимость потенциальной энергии $W(N)$ нелинейного осциллятора, можно установить качественно характер поведения функции $N(t)$. Так как полная энергия осциллятора равна нулю, то изменение функции $N(t)$ со временем возможно в той области значений N , где $W(N) \leq 0$. Особенности эволюции системы определяются не только значениями начальных плотностей частиц N_0, n_0, f_{10}, f_{20} и констант межатомного, межмолекулярного и атомно-молекулярного взаимодействий ν_1, ν_2, ν , но также и соотношениями между ними. Найдено соотношение между константами, которое определяет существование явления самозахвата в системе. Для этого максимум функции $U(N)$ должен быть ниже минимума функции $V(N)$. Приравнявая производную dU/dN к нулю, находим некоторое критическое значение N_C , соответствующее максимуму функции $U(N)$, равное $N_C = -\beta/2\alpha$, где $\alpha = \Lambda_2/2 - \Lambda_1$, $\beta = \Lambda_1 + \delta$. Значение функции $U(N_C)$ должно быть меньше значения $V(N_C)$ для того, чтобы при неравных нулю константах межатомного, межмолекулярного и атомно-молекулярного взаимодействий система эволюционировала периодически без явления самозахвата. Найдя значения этих функций, получаем соотношение в виде

$$\left(\alpha N_0 + \frac{\beta}{2}\right)^2 < \frac{2\beta(\alpha + \beta)^2}{\alpha^3} \left(\frac{f_{10}}{N_0 + \frac{\beta}{2\alpha}} + 1 \right) \left(\frac{f_{20}}{N_0 + \frac{\beta}{2\alpha}} - 1 \right) \quad (3)$$

При таком соотношении параметров эволюция системы представляет собой колебательный режим с ростом амплитуды при увеличении параметра N_0/f_{20} . Явления самозахвата в системе можно добиться достигнув обратного соотношения при изменении только одной константы взаимодействия, например константы атомно-молекулярного взаимодействия, а остальные параметры оставить неизменными, что дает возможность контроля эволюции системы. При нормированной начальной концентрации молекул, равной нулю, эволюция системы является периодической. При малых значениях N_0/f_{20} нормированная плотность молекул периодически изменяется в пределах от нуля до $n_0/2$. Далее с ростом N_0/f_{20} наблюдается явление резкого роста амплитуды колебаний, что соответствует проявлению явления самозахвата в системе. Далее с ростом N_0/f_{20} эволюция системы снова становится периодической, но с большей амплитудой, которая растёт с ростом N_0/f_{20} (рис. 1).

В случае динамики атомно – молекулярной конверсии с учетом процессов межчастичных взаимодействий при расстройке резонанса равной нулю также возможно явление самозахвата в системе. При неравных нулю константах межатомного, межмолекулярного и атомно-молекулярного взаимодействий наблюдается самозахват. При равных нулю константах взаимодействия этого явления быть не может. Это вполне естественно, так как именно в выражении для «потенциальной» энергии входят параметры взаимодействий, которые и приводят к существованию самозахвата.

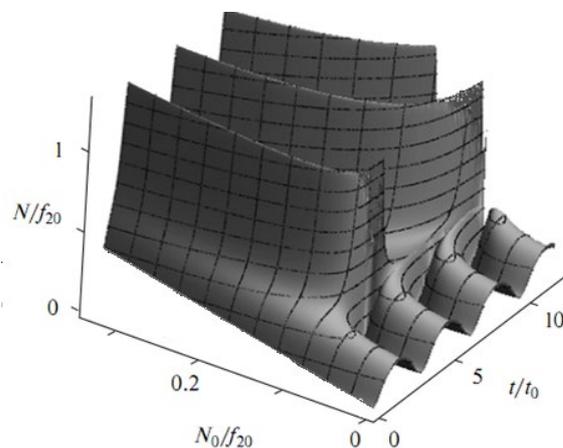


Рис. 1. Временная эволюция нормированной плотности молекул N/N_0 в зависимости от значений параметра N_0/f_{20} .

Рассматривая временную эволюцию плотности молекул $N(t)$ в зависимости от значений параметра Δ , видно, что имеют место периодические колебания функции $N(t)$, причём амплитуда колебаний монотонно растёт с приближением расстройки Δ к нулю, стремясь к насыщению при $\Delta = 0$.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА АТМОСФЕРНОГО АЭРОЗОЛЯ В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО И СТАТИСТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Иванов А.С.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия
E-mail: aleshaiva255@gmail.com*

Московский мегаполис — одна из наиболее загрязнённых территорий Европейской части России. Однако всесторонняя длительная характеристика аэрозольного состава атмосферы и свойств микрочастиц в г. Москвы до настоящего времени не проводилась. Необходимо изучение химического состава аэрозолей и его сезонной изменчивости с целью определения влияния различных источников хозяйственной деятельности и горения биомасс (пожаров) на экологическое состояние городской среды.

Измерительные кампании проводились в Метеорологической Обсерватории МГУ весной, в период максимальных эмиссий продуктов сжигания в атмосферу, определяемых как выбросами городского транспорта, промышленных установок, системы отопления, так и шлейфами сельскохозяйственных пожаров, переносимых из дальних регионов и из Московской области. С 17 апреля по 22 мая в 2017 году и в тот же период в 2018 году была установлена мобильная станция, оборудованная системой отбора проб аэрозоля из приземного слоя атмосферы, проводился непрерывный суточный отбор атмосферного аэрозоля в диапазоне размеров до 10 мкм.

Для исследования химического состава использовался метод Фурье-ИК-спектроскопии, основанный на определении поглощения света молекулами вещества микрочастиц в инфракрасной области. Метод позволяет идентифицировать функцио-

нальные группы колебаний молекул, представляющих различные классы органических и неорганических соединений. Анализ полученных спектров проводится идентификацией полос поглощения соединений, характерных для состава атмосферных частиц. Для статистического анализа данных используется многовариантный анализ – метод главных компонент (МГК) с целью определения варьированности ежедневного состава аэрозолей и определения спектральных различий. Матрица, построенная на основе ИК спектров, используется в качестве входных данных.

Результаты использования алгоритма совместного ФТИР-МГК анализа показывают, что на МО МГУ в весенние периоды в составе атмосферного аэрозоля наиболее значимыми являются алифатические C-C-H, ароматические C=C-C и C=C-H, карбонильные C=O функциональные группы, а также ионы сульфатов и аммония, карбонаты и силикаты. Главные функциональные факторы нагрузок первых РС компонентов определяют доминирующие источники высокой варьированности среди эмиссий транспортных систем, использующих дизельное и бензиновое топливо, пылевых эмиссий, биогенной весенней активности и дальнего переноса продуктов сжигания биомасс и вторичных неорганических аэрозолей. Идентифицируются дни схожего и значительно отличающегося состава микрочастиц, определяемые изменчивостью спектрального поглощения аэрозолей в зависимости от условий горения и типа сжигаемого топлива.

Работа поддержана грантом РГО №11218-Р.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ МЕТОДОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

Каримов Т.М., Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.И.

КНИТУ, Инст. химического и нефтяного машиностроения, Казань, Россия

E-mail: temyr-96@mail.ru

Различные соединения гидроксидов алюминия применяются в различных областях промышленности, начиная от производства керамических покрытий, заканчивая использованием в нефтеперерабатывающей промышленности. В результате экспериментального исследования были получены различные формы гидроксидов и оксидов алюминия. Выбранный для исследования метод гидротермального синтеза позволяет получать микроразмерный порошок оксида алюминия, высокой степени чистоты, не прибегая к использованию сложных и многостадийных реакций.

Схема экспериментальной установки и методика проведения эксперимента представлены в работе [1].

Проведены экспериментальные исследования по получению оксида алюминия методом гидротермального синтеза с использованием в качестве исходного сырья металлического алюминия. Полученные образцы представляют собой порошок белого цвета, состоящий из агломератов кристаллов оксидов алюминия.

Результаты фазового анализа показали, что гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и небольшая примесь корунда (Al_2O_3) получается в щелочной среде ($\text{pH} = 12$) при температуре $T = 380^\circ\text{C}$, образование корунда объясняется проведением реакции при температуре близкой $T = 400^\circ\text{C}$ в течении долго времени. Гамма оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) и корунд (Al_2O_3) и не большое количество акдалаита ($(\text{Al}_2\text{O}_3)_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (4,3%) получается при использовании затравки (в качестве затравки использовался бемит) при температуре $T = 375^\circ\text{C}$, в течение $\tau = 7\text{ч}$. Присутствие акдалаита объясняется добавлением затравки (бемита) в начале реакции, так как акдалоит образуется при длительном процессе. При более низких температурах $T = 275\text{--}300^\circ\text{C}$ получаем чистый бемит ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Далее были проанализированы адсорбционные свойства образцов. Анализ адсорбционных свойств показал, что большую удельную поверхность $S = 120,2\text{ м}^2/\text{г}$ мы получаем при окислении алюминия в щелочной среде ($\text{pH} = 12$), наименьшую удельной по-

верхность $S = 9,2 \text{ м}^2/\text{г}$ мы получили при окислении алюминия с использованием затравки. Низкая удельная поверхность образцов $S = 9,2\text{--}25 \text{ м}^2/\text{г}$ говорит о низкой пористости образцов, соответственно высокой насыпной плотности.

По результатам адсорбционных данных и распределения частиц по размерам можно сказать что гамма оксиды алюминия, полученные методом гидротермального синтеза в щелочной среде, могут использоваться в качестве носителей катализаторов в химических и нефтехимических промышленности. Образцы алюминия получаемые с использованием затравки пригодны для использования в качестве антипирена. Получаемый порошок бемита обладает высокой насыпной плотностью, что делает его пригодным для использования в качестве исходного материала для получения керамики.

Литература

1. Каримов Т.М., Мухаммадиев А.Д., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Кузнецова И.В., Сабирзянов А.Н. Экспериментальное исследование процесса получения гидроксида алюминия (бемит) гидротермальным синтезом // Вестник Казанского технологического университета. 2018, Т. 21, № 4, С. 95–97.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ВОДА-ЛЁД ПРИ НИЗКОЧАСТОТНОМ МЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Лочин Г.А.

Марийский ГУ, Йошкар-Ола, Россия

E-mail: Lochin.g@ya.ru

Вода является уникальным объектом, свойства которой существенным образом отличаются от свойств других жидкостей [1]. Особенно интересен процесс кристаллизации воды, динамик которого определяется многими факторами, в частности предысторией, условиями кристаллизации, наличие примесей и др. [1, 2].

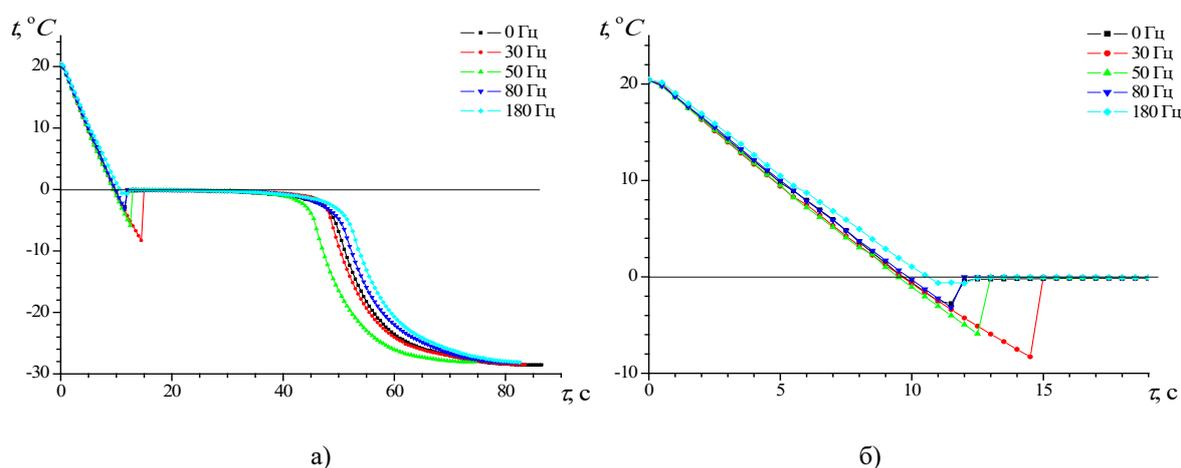


Рис. 1. а) Динамика процесса охлаждения и кристаллизации воды,
б) начальный участок кривой кристаллизации

В работе исследовался процесс кристаллизации воды в условиях механической вибрации образца с различной частотой в диапазоне низких частот. В качестве объекта исследования выступала дистиллированная вода, в которую, в качестве примеси, были добавлены канцелярские чернила. Исследуемая жидкость, объёмом два миллилитра, помещалась в пластмассовую ампулу, которая фиксировалась на мембране низкочастотного динамика мощностью 13 Вт . Мембрана динамика выступала в качестве источника колебаний. На динамик подавалось напряжение синусоидальной формы амплитудой $0,6 \text{ В}$ $20\text{--}200 \text{ Гц}$ от генератора низкой частоты. В качестве измерителя темпе-

ратуры выступал полупроводниковый терморезистор, который помещался в центр исследуемого образца. Градуировка терморезистора производилась с помощью прецизионного спиртового термометра с точностью 0,1 К. Система помещалась в морозильную камеру с установленной температурой $-32\text{ }^{\circ}\text{C}$. Во всех экспериментах начальная температура образца была одна и та же. Фиксировалась температура образца в процессе охлаждения через каждые 30 сек.

На рисунке 1 представлена зависимость температуры образца от времени охлаждения для различных частот вибрации.

Обращают на себя внимание особенности процесса охлаждения и кристаллизации. Во первых, при изменении частоты меняется начальный наклон кривой охлаждения жидкости. Во вторых, при вибрации на некоторых частотах, жидкость переохлаждается в большей степени, чем без вибрации. Более того, при повышении частоты колебаний, величина переохлаждения жидкости уменьшается и становится даже ниже чем без вибрации. Это ясно видно на зависимости величины переохлаждения ΔT , которая представляет собой скрытую теплоту кристаллизации, от частоты (рис. 2).

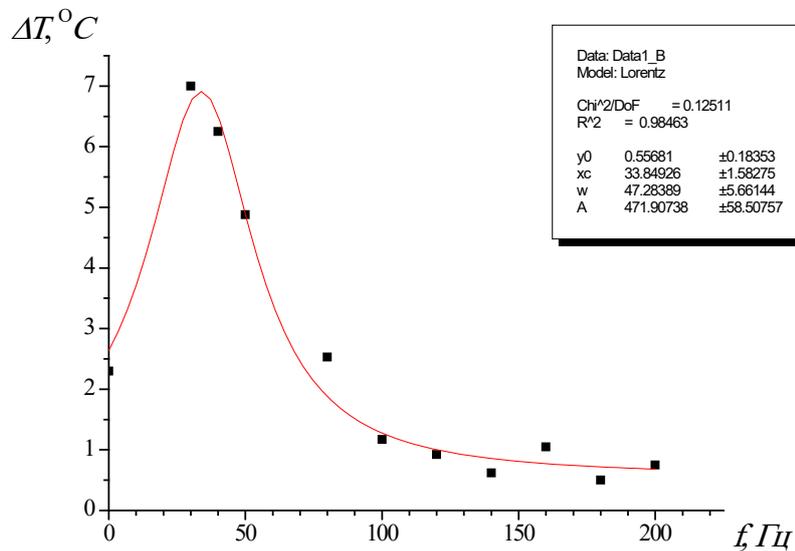


Рис. 2. Зависимость скрытой теплоты кристаллизации воды от частоты вибрации, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных точек функцией Лоренца

Зависимость представленная на рисунке 2 удовлетворительно аппроксимируется лоренцевой функцией типа.

$$\Delta T = \Delta T_0 + \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{w}{4(f - f_c)^2 + w^2},$$

с численными значениями, указанными на рисунке.

С нашей точки зрения, полученный результат эксперименты является не травильным и требует дальнейшего изучения и анализа.

Работа выполнена при поддержке гранта Фонда содействия инновациям по программе «Умник 2017» 12835ГУ/2018 от 24.01.2018 (код 0039809).

Литература

1. Е. И. Иродов Физика макросистем. Основные законы / Иродов Е.И. Л.: СПбГУ. 2008 – 196 с.
2. П.В. Федотов, А.В. Кочетков Тепловая фотоника. О фазовых переходах первого и второго рода. Интернет-журнал «Науковедение» Том 8 № 5 (2016).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА
В ПРОЦЕССЕ СТЕРИЛИЗАЦИИ КОСТНОГО МАТРИКСА

Мухаммадиев А.Д., Каримов Т.М., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В.

Казанский НИТУ, Инст. хим. и нефтяного машиностроения, Казань, Россия

E-mail: artem_football@mail.ru

Данное экспериментальное исследование посвящено стерилизации костного матрикса с использованием сверхкритического диоксида углерода (СК CO_2). Исследовалась зависимость влияния времени воздействия сверхкритического диоксида углерода и соразстворителя на процесс обработки декальцинированного костного матрикса. Также исследовалось влияние давления в экстракторе на процесс обработки декальцинированного костного матрикса. Использование сверхкритического диоксида углерода и его низкие критические параметры позволяют проводить обработку костного матрикса при более низких температурных условиях, чем в традиционных методах стерилизации костного матрикса. Также диоксид углерода является уникальным экологически безопасным способом очистки имплантатов.

В данной работе использовался соразстворитель этиловый спирт в количестве 5 % от основного растворителя СК CO_2 . Экспериментальные исследования проводились при температуре экстрактора равной $T=313$ К и давлении равным $P = 20\text{--}30$ МПа, предварительно декальцинированный костный матрикс обрабатывался сверхкритическим CO_2 статическим методом в течение 60 мин, затем динамическим методом в течение 240–480 минут с шагом в 120 минут и расходом диоксида углерода 1 г/мин. [1] Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1.

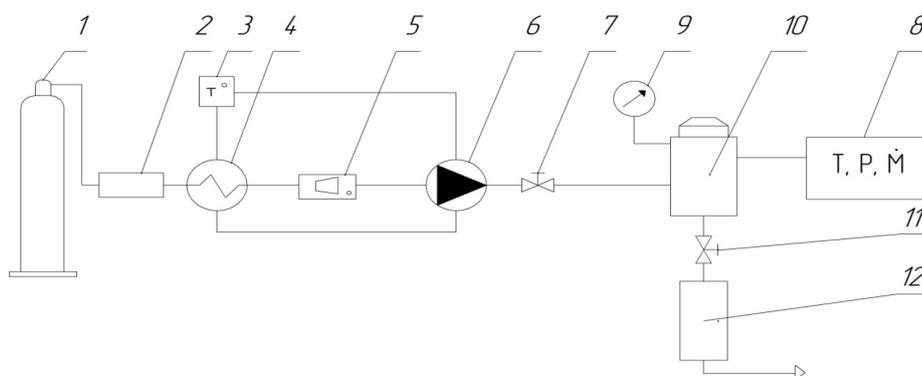


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — баллон с CO_2 ; 2 — фильтр осушитель; 7,11 — вентиль; 3 — термостат; 4 — теплообменник для охлаждения; 5 — расходомер; 6 — насос высокого давления; 8 — блок управления; 9 — манометр высокого давления; 10 — экстракционная ячейка; 12 — сборник экстракта.

Параметры проведения эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры обработки костного матрикса

№	T, К	P, МПа	Расход CO_2 , г/мин	$t_{\text{стат.}}$, МИН	$t_{\text{дин.}}$, МИН
ДКМ-1	313	20	1	60	480
ДКМ-2		30		60	240
ДКМ-3				60	360
ДКМ-4		60		480	

Количество выделенного экстракта определяется разницей масс до и после эксперимента. Результаты экспериментального исследования представлены в таблице 2.

В результате экспериментального исследования наблюдается визуальное очищение образца, что подтверждается весовым методом измерения. В дальнейшем будут приведены другие методы анализа.

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования

№	Масса образца до эксперимента m, г	Масса образца после эксперимента m, г	Масса экстракта m, г
ДКМ-1	0,8085	0,6024	0,2061
ДКМ-2	1,5455	1,3678	0,1777
ДКМ-3	1,7835	1,538	0,2455
ДКМ-4	1,2820	1,2061	0,0759

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда проект №18-79-00064

Литература

1. Кузнецова И.В., Абрарова Р.Ф., Гильмутдинов И.И., Гильмутдинов И.М., Сабирзянов А.Н. Исследование процессов стерилизации костного матрикса с использованием сверхкритического диоксида углерода // Вестник Казанского технологического университета. 2018, Т. 21, № 12, С. 72–75.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ АЗОТИСТЫХ ОСНОВАНИЙ ДНК МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Наумов А.А., Захаров А.А., Бокарев А.Н., Пластун И.Л.

СГТУ им. Гагарина Ю.А., Институт прикладных информационных технологий и коммуникаций, Саратов, Россия
E-mail: offhid@mail.ru

В работе исследуется супрамолекулярное взаимодействие биомолекул из состава ДНК. Изучение структуры ДНК и межмолекулярного взаимодействия требуется для решения различного рода медико-биологических задач.

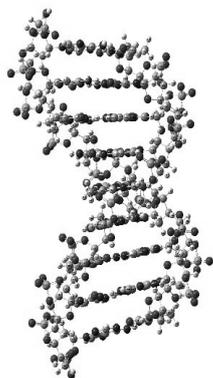


Рис. 1. Рассчитанная структура участка ДНК

Каждая молекула ДНК (рис.1) состоит из двух комплементарных нуклеотидных цепей [1]. Каждый нуклеотид имеет в своем составе сахар (дезоксирибозу), азотистое основание и фосфорную кислоту. Связь между нуклеотидами в цепи ДНК образуется за счет дезоксирибозы и фосфатной группы. В ДНК встречается четыре вида азотистых оснований (аденин, гуанин, тимин и цитозин), которые соединены водородными связями согласно принципу комплементарности: аденин соединяется только с тимином, гуанин только с цитозином. Ранее нами было рассмотрено взаимодействие аденина и тимина [2] а в данной работе мы рассматриваем взаимодействие всех 4 азотистых оснований при их комплексообразовании.

В паре аденин-тимин возникает 2 водородные связи (рис.2а), в рассчитанном ИК-спектре комплементарной пары (рис.3а) видны резонансы, соответствующие колебаниям связей в аденине и тимине, участвующих в образовании водородных связей.

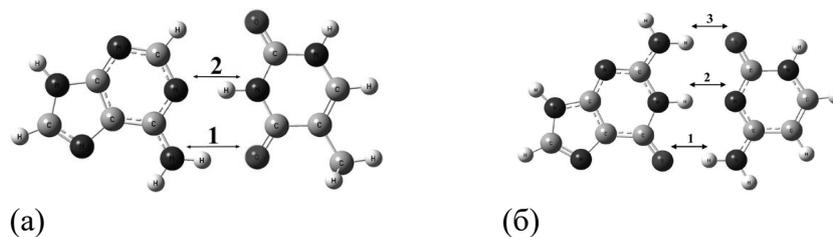


Рис. 2. Структуры комплексов аденин-тимин (а) и гуанин-цитозин (б)

Частота 2904 см^{-1} (№2 рис. 3а) соответствует валентным колебаниям связи N-H в тимине, эта связь участвует в образовании водородной связи с аденином. Частота 3267 см^{-1} (№1 рис. 3а) соответствует валентным симметричным колебаниям группы NH_2 в аденине, одна из N-H связей которая участвует в образовании водородной связи с тиминном. Вне комплементарной пары частота валентных колебаний связей N-H для тимина составляет 3445 см^{-1} , а для аденина составляет 3439 см^{-1} .

В паре гуанин-цитозин возникает 3 водородные связи (рис. 2б), в рассчитанном ИК-спектре комплементарной пары (рис. 3б) видны резонансы, соответствующие колебаниям связей в гуанине и цитозине, которые участвуют в образовании водородных связей.

Частота 3032 см^{-1} (№1 на рис. 3б) соответствует валентным симметричным колебаниям группы NH_2 в цитозине, одна из N-H связей участвует в образовании водородной связи с гуанином. В гуанине частота 3101 см^{-1} (№2 рис.3б) соответствует валентным колебаниям связи N-H, а частота 3256 см^{-1} (№3 рис. 3б) валентным симметричным колебаниям группы NH_2 . Данные связи участвуют в образовании водородной связи с цитозином, в группе NH_2 участвует только одна из N-H связей. Вне комплементарной пары частота валентных связей N-H для цитозина составляет 3430 см^{-1} , а для гуанина составляет 3439 см^{-1} (№2 рис. 3б) и 3404 (№3 рис. 3б).

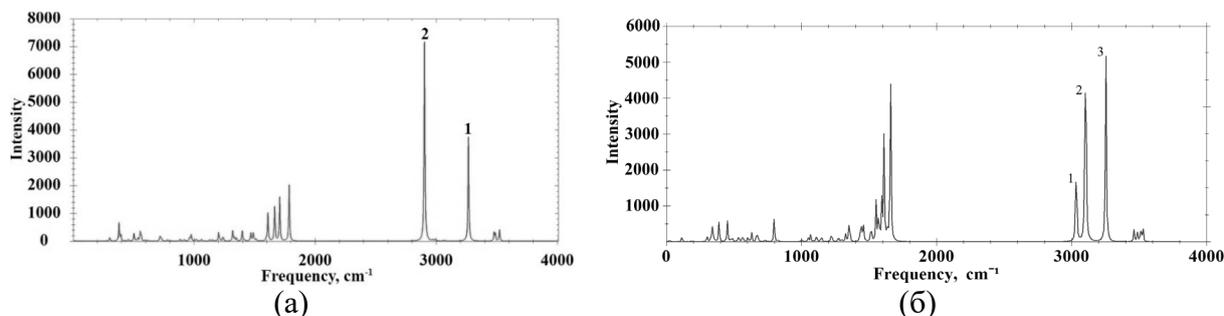


Рис. 3. Рассчитанные ИК-спектры молекулярных комплексов аденин-тимин (а) и гуанин-цитозин (б)

Проанализируем величины частотных сдвигов при объединении аденина с тиминном и гуанина с цитозином, для этого сравним частоты до и после объединения в комплементарные пары. Энергия Н связи рассчитывались по эмпирической формуле Иогансена [3]:

$$-\Delta H = 0,3 \cdot \sqrt{\Delta\nu - 40}, \quad (1)$$

По полученным данным видно, что в комплементарной паре аденин-тимин наиболее сильной является водородная связь, в которой принимает участие связь N-H в тимине (№2 в таблице 1), этому соответствует появление частотного сдвига в размере 541 см^{-1} , длина водородного мостика составляет $1,83\text{ \AA}$.

В комплементарной паре гуанин-цитозин наиболее сильной является водородная связь, с участием связи N-H в цитозине (№3 в таблице 1). Частотный сдвиг в данном случае составляет 372,77, а длина водородного мостика 1.91 Å.

Таблица 1
Рассчитанные параметры образующихся водородных связей в комплементарных парах

№	Обозначение	Длина, Å	ν , см ⁻¹	$\Delta\nu$, см ⁻¹	-ΔH, ккал/моль
Аденин-тимин					
1	H---O	1,93	3267	172	3.446
2	H---N	1,83	2904	541	6.714
Гуанин-цитозин					
3	H---O	1.91	3032	372	5.466
4	H---N	1,91	3101	327	5.082
5	H---O	1.78	3256	174	3.472

Литература

1. Альбертс Б., Брей Д., Льюис Дж. Рэфф М. Робертс К. Уотсон Дж. Молекулярная биология клетки: в трех томах. – М: Мир 1994.
2. Бокарев А.Н., Пластун И.Л., Агандеева К.Е. Влияние водородной связи на ИК-спектры и структуру молекулярного комплекса алмазоподобных наночастиц и азотистых оснований ДНК // Известия СГУ. Нов. сер. Сер. Физика. 2016. Т. 16, вып. 4. С. 218–227.
3. Бабков Л. М., Пучковская Г. А., Макаренко С. П., Гаврилко Т. А. ИК спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. Киев : Наук. думка, 1989. 160 с.

ДИНАМИКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИОННОГО ПЕРЕНОСА СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА LaF₃ В ПРОЦЕССЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ РЕШЕТКИ КРИСТАЛЛА

Нуждов Г.С.

*Институт Ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУ,
Ташкент, Узбекистан
nijdov_g@mail.ru*

Частным случаем в широком классе ионопроводящих соединений являются суперионные (СИ) кристаллы — особый класс твердых материалов, в которых фазовые превращения (ФП) связаны с температурным разупорядочением одной из кристаллических подрешеток и определяются переходом системы ионов из диэлектрического (ДЭ) состояния в СИ. Интерес, проявляемый специалистами по исследованию процессов переноса в твердых телах ко фторпроводящим ионным проводникам с общей формулой LnF₃ (Ln – La, Ce, Pr), определяется широкими возможностями их приложения в различных технических областях [1].

К основным энергетическим параметрам, связанным с переносом ионов, относятся энергии E_a образования дефектов типа вакансия–межузельный ион и величины потенциальных барьеров E_m , препятствующих перемещению ионов фтора. К настоящему времени известно [3], что в кристалле LaF₃ характерные для E_a и E_m значения энергии активации лежат в интервале 0.20–0.60 эВ. Вместе с тем модели, описывающие механизм формирования фазового перехода в таких кристаллах, находятся только на стадии развития.

В работе рассматривается динамика изменения потенциальной энергии решетки в результате ее последовательного разупорядочения посредством образования множества сонаправленных диполей типа «вакансия–межузельный ион».

Для проведения расчетов использовался пакет кванто-химических программ МОРАС 2016 [4].

Для вычислений было использовано три модели решетки LaF_3 с линейными размерами $2.1 \times 2.0 \times 2.2$ nm (720 ионов), $2.9 \times 2.0 \times 2.2$ nm (960 ионов) и $3.5 \times 2.0 \times 2.2$ nm (1200 ионов) соответственно. Моделирование согласованного разупорядочения осуществлялось посредством постепенного заполнения междоузлий решетки кристалла ионами фтора в плоскости YZ (по 10 диполей в каждой «волне»).

На рисунке 1 показано изменение энергии решетки при последовательном увеличении массива дефектов. Кривым 1, 2 и 3 соответствуют решетки на 720, 960 и 1200 ионов. Хорошо видно, что каждая следующая «волна» увеличивает энергию решетки меньше, чем предыдущая. Таким образом, энергия образования дефектов E_a с каждым шагом уменьшается.

На рисунке 2 (кривые 1, 2 и 3 те же) показана удельная энергия образования одного дефекта в зависимости от степени разупорядочения решетки кристалла. Хорошо видно, что такая энергия постепенно уменьшается от величин, соответствующих ДЭ состоянию (0.26 эВ) до соответствующих СИ состоянию (0.03 эВ) [2]. Приведенные вычисления позволяют утверждать, что подобное уменьшение энергии вызвано тем, что при образовании новых дефектов заметное влияние оказывают уже существующие дефекты.

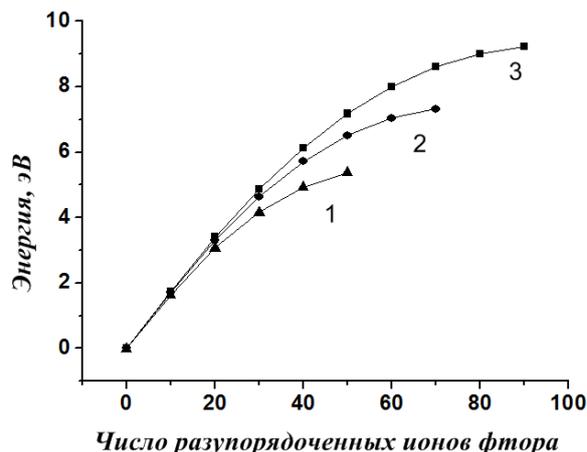


Рис. 1

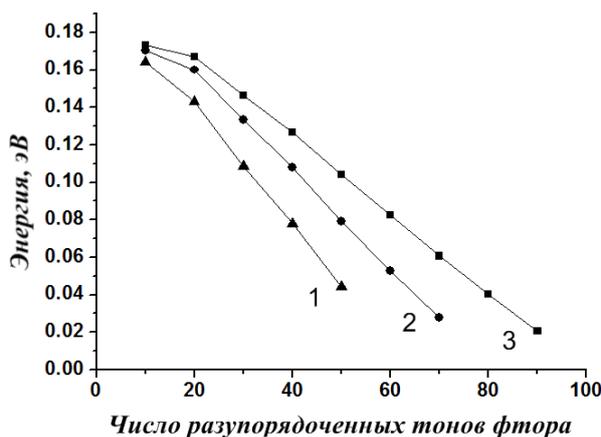


Рис. 2

Литература

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. Т. 1. СПб: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 615 с.
2. Криворотов В.Ф., Нуждов Г.С., Фридман А.А. и др. // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 12. С. 1285–1291.
3. Tien C., Charnaya E.V., Sherman A.V. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 9. С. 1578–1580.
4. МОРАС 2016, James J. P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA, <http://openmopac.net>.

ГОРИЗОНТАЛЬНАЯ КОНВЕКЦИЯ ПРИ НАГРЕВЕ ЛИНЕЙНОГО ИСТОЧНИКА ТЕПЛА ПОД ПОВЕРХНОСТЬЮ ЖИДКОСТИ

Руденко Ю.К.

МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

E-mail: ukrudenko@gmail.com

Нагрев жидкости приводит к изменению ее плотности, и как следствие, к возникновению конвекции. При равномерном нагреве снизу, как известно, существует критическое число Рэлея, при достижении которого теряется устойчивость плоского слоя. При равномерном нагреве сверху поверхности жидкости из-за возникновения устойчи-

вой стратификации конвекции не происходит. Однако, если рассмотреть неравномерный нагрев, то в объеме давление будет зависеть от горизонтальной координаты и, вне зависимости от чисел Рэлея, возникнет конвективное течение.

В работе [1] было показано, что механизм возникновения горизонтальной конвекции зависит от структуры поверхности жидкостей. В этаноле определяющим является термокапиллярный механизм, связанный с зависимостью коэффициента поверхностного натяжения от температуры, возникает конвекция Марангони. Но в воде такой механизм не возникает, что связано с наличием эластичной пленки на поверхности, которая хорошо известна в геофизике, где она называется холодной пленкой (“cool skin”) [2]. Исследование конвекции в воде показало, что структура конвективного течения сильно зависит от степени очистки воды, причем концентрации примесей в стандартной дистиллированной воде оказывается достаточно, чтобы изменить структуру поверхностного слоя по сравнению с чистой (деионизированной) водой [3]. В [1] было показано, что при неравномерном нагреве сверху горизонтальные скорости на поверхности воды близки к нулю, что говорит о наличии неподвижной пленки на поверхности воды.

Для исследования различных режимов горизонтальной конвекции в воде в данной работе использовался метод термографии. Линейный источник тепла (проволочка из сплава копель радиусом 0,1 мм) помещался на малую глубину под поверхность жидкости и экспериментально исследовались горизонтальные профили температуры на поверхности жидкости при стационарном и импульсном нагреве при различных мощностях в разные моменты времени. Экспериментально измеренные профили температуры сравнивались с полученными при численном моделировании. Также проводилось сравнение с аналитическим решением задачи теплопроводности для цилиндрического источника тепла с постоянным тепловым потоком на поверхности и нулевой разностью температур в начальный момент времени.

На рис. 1 и 2 представлены полученные результаты. На рис. 1 видно хорошее совпадение экспериментальных данных с численным моделированием при стационарном и импульсном нагревах. Можно сделать вывод, что механизмы конвекции, возникающей при помещении линейного источника тепла на малую глубину под поверхность воды и горизонтальной конвекции при неравномерном нагреве сверху, совпадают.

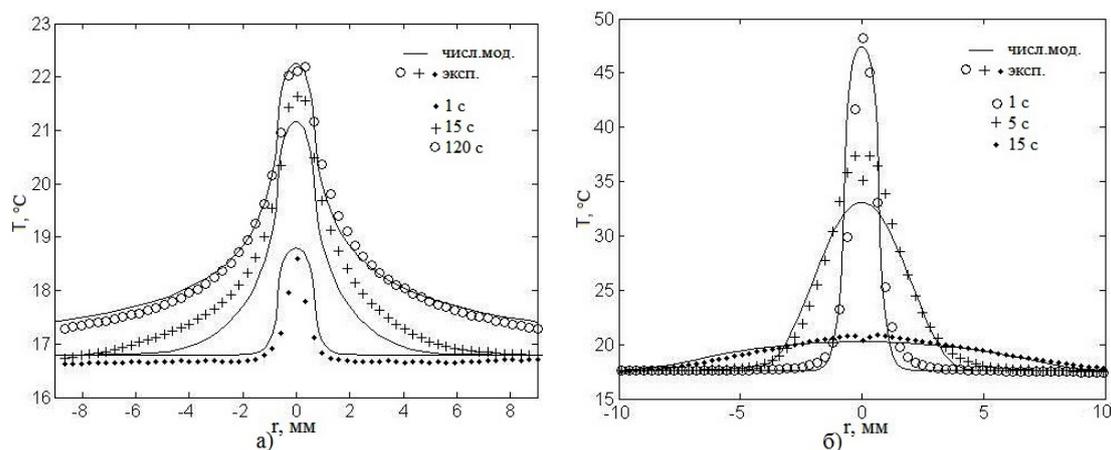


Рис. 1. Сравнение горизонтальных профилей температуры, полученных при а) стационарном нагреве, мощность нагрева 4 Вт/м, б) импульсном нагреве, мощность нагрева 62 Вт/м, время нагрева 4 секунды

На рис. 2 видно, что спустя 1 секунду после начала нагрева экспериментальные точки попадают на аналитическое решение задачи теплопроводности, но спустя 5 секунд точки ближе к профилю температуры, полученному при численном моделировании.

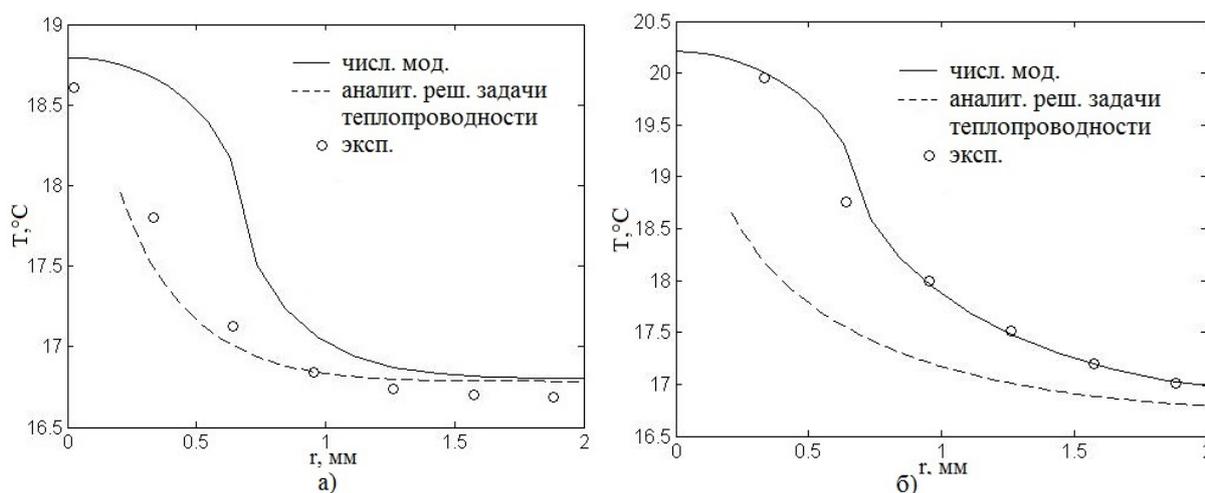


Рис. 2. Сравнение горизонтальных профилей температуры, полученных при мощности нагрева 4 Вт/м при стационарном нагреве: а) спустя 1 секунду после начала нагрева, б) спустя 5 секунд после начала нагрева

Можно заключить, что непосредственно после начала нагрева возникает перенос тепла за счет теплопроводности, но спустя несколько секунд возникает гидродинамический перенос жидкости и как следствие горизонтальная конвекция.

Таким образом, в работе было показано, что при помещении линейного источника тепла под поверхность жидкости возникает горизонтальная конвекция, как и при неравномерном нагреве сверху. Эта конвекция происходит не за счет выталкивающей силы, а из-за перераспределения давлений в жидкости при нагреве. На начальных стадиях перенос тепла осуществляется за счет теплопроводности, но достаточно быстро начинает преобладать гидродинамический перенос.

Работа была выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература

1. Vinnichenko N.A., Pushtaev A.V., Plaksina Y.Y. et al. Horizontal convection driven by nonuniform radiative heating in liquids with different surface behavior // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2018. V. 126, P. 400–410.
2. Vinnichenko N.A., Uvarov A.V., Plaksina Y.Y. Combined study of heat exchange near the liquid–gas interface by means of background oriented schlieren and infrared thermal imaging // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2014. V. 59, P. 238–245.
3. Saylor J.R., Smith G.B., Flack K.A. An experimental investigation of the surface temperature field during evaporative convection. // *Phys. Fluids*. 2001. V.13, P. 428–439.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЯ СКОРОСТИ ПОГРАНИЧНОГО СЛОЯ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ ПРИ ПОМОЩИ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ТЕРМОГРАФИИ

Рязанов П.А.

МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия
pa.ryazanov@physics.msu.ru

Предлагается метод исследования поля скорости пограничного слоя неизотермического потока, позволяющий получать мгновенные и усредненные поля скорости методом беззасевого трассирования. Данный метод основан на способности воды практически полностью поглощать излучение в средневолновом ИК диапазоне [2, 3].

Исследование проводится в области взаимодействия затопленной импактной струи с поверхностью. Пограничный турбулентный слой потока имеет сложную структуру,

анализ которой требует трудновыполнимого численного расчёта, а также большого количества экспериментальных данных.

Метод, предложенный в настоящей работе, основан на высокоскоростной термографии. Регистрация пристеночных тепловых полей проводится через стенку из фторида кальция, прозрачную для средневолнового ИК излучения [1]. Использование высокоскоростной тепловизионной камеры FLIR SC7700 позволяет получать серии тепловых полей с частотой до 400 Гц, обеспечивая достаточную скорость съёмки для визуализации быстропротекающего процесса.

Предложенный бесконтактный метод трассирования с помощью тепловых кластеров позволяет измерять векторные поля скорости жидкости методом беззасевого трассирования. Полученные в ходе эксперимента серии изображений градуируются и нормируются по серой шкале и импортируются в программу кросс-корреляционной обработки LaVision Davis. Кросс-корреляционный расчёт с помощью преобразования Фурье позволяет определить смещение тепловых кластеров между двумя соседними кадрами, следовательно, и скорости в разных точках потока. При этом остаётся неразрешимой зона в центральной части усреднённого поля скорости, что связывается с ламинарностью, следовательно, и изотермичностью потока, а, значит, отсутствием отдельных разрешаемых программой тепловых кластеров. Исходя из этого, переход от неразрешимой области определения скорости к разрешимой связывается с переходом от ламинарного к турбулентному пограничному слою. Полученные радиусы этого перехода составили от 3 до 10 мм, для скорости струи на выходе от 0,72 м/с до 19.1 м/с (число Re от 1400 до 34000).

Таким образом, в работе предложен метод исследования и получения количественных данных скорости пристеночного слоя жидкости на основе высокоскоростной термографии. Также были построены поля и профили скорости для разных параметров установки, определены области ламинарно-турбулентного перехода пограничного слоя.

Литература

1. Аскоченский А. А. Оптические материалы для инфракрасной техники. – М.: Наука, 1995. стр. 88.
2. Znamenskaya I., Koroteeva E., Shagiyanova A. Thermographic analysis of turbulent non-isothermal water boundary layer // Journal of Flow Visualization and Image Processing. 2019. Vol. 26, no. 1. P. 49–56
3. Downing, H. D., Williams, D. Optical constants of water in the infrared // Journal of Geophysical Research 1975 80(12), 1656–1661.

ПЕРКОЛЯЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ДИФФУЗИИ ИОНОВ ЧЕРЕЗ НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ

Сизов Г.Н., Берекчиян М.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия,
E-mail: sizov_george@mail.ru*

Важной задачей химии и химической технологии является изучение диффузии ионов через нанопористые материалы. Наиболее общепотребимым способом теоретического описания диффузии является модель линейной неравновесной термодинамики, частными случаями которой являются первый и второй законы Фика. Однако на данный момент нет возможности теоретически предсказать численные значения транспортных коэффициентов без использования эмпирических данных.

В данной работе предлагается перколяционная модель диффузии ионов через нанопористые мембраны для количественной оценки эффективных коэффициентов диффузии. Новизна работы состоит в предположении, что связность нанопористого материала для отдельных сортов ионов определяется не только эффективным поперечным

сечением пор, но и структурой плотной части двойного электрического слоя (ДЭС). Упорядоченность расположения ионов в ДЭС приводит к увеличению значения потенциала в отдельных областях, вследствие чего возникают области раствора, в которых потенциал слишком велик, чтобы туда проникали сольватированные ионы. В результате движение ионов можно рассматривать как движение в «лабиринте» областей, ограниченных эквипотенциальными линиями. В качестве макроскопической величины, выражающей связность, предполагается выбрать рН или мембранный потенциал.

Целью данной работы является экспериментальное обнаружение явления потери связности мембраны из-за структуры ДЭС и параметра связности x , а также эмпирическая проверка степенного закона, используемого для описания перколяционных процессов:

$$D_e \sim (x - x_c)^t,$$

где D_e — эффективный коэффициент диффузии, x — параметр, характеризующий связность, x_c — критическое значение, при котором связность теряется, $t = \text{const}$ и не зависит ни от чего, кроме размерности пространства перколяционной задачи. [1, 2]

В качестве модельного объекта нанопористой среды были выбраны мембраны анодного оксида алюминия из-за высокой плотности заряда на их поверхности, а также из-за широких возможностей контроля параметров структуры и высокоупорядоченного расположения пор в объеме мембраны. Для изучения ионного транспорта использовали растворы RbBr и BaBr₂ (концентрации от 0,001 М до 0,1 М) при $3 \leq \text{pH} \leq 9$.

Установлено, что в условиях, когда плотная часть ДЭС по толщине сопоставима с диаметром пор проникновение ионов через мембрану описывается теорией перколяций:

1. Экспериментально наблюдалось критическое значение $\text{pH} = 5$ для диффузии Ba^{2+} , при котором структура ДЭС теряет связность. Для всех значений pH меньше 5 эффективный коэффициент диффузии пренебрежимо мал.

2. Эффективный коэффициент диффузии имеет линейную зависимость от pH вблизи критических значений, поэтому можно считать $t = 1$.

Однако pH не является универсальным параметром связности, так как он не содержит в себе полную информацию о составе электролита, поэтому была изучена зависимость мембранного потенциала от pH в тех же условиях, что и измерение эффективного коэффициента диффузии. Она оказалась немонотонной, значит, мембранный потенциал не может выступать в роли параметра, характеризующего связность ДЭС. Однако его нормировка на логарифм отношения концентраций приводит к монотонной линейной функции почти на всем рассматриваемом диапазоне значений pH . Эта нормировка является целесообразной, так как мембранный потенциал зависит не только от pH , но и от концентрации фоновых электролитов. Кроме того, увеличение концентрации соли в 10 раз приводит к росту мембранного потенциала примерно в 2 раза ($\sim \ln 10$).

Таким образом, в рамках теории перколяций возможно адекватное описание экспериментальных данных, так как она предоставляет удобный язык для построения формальной модели диффузии ионов в порах, размер которых сопоставим с плотной частью ДЭС.

Литература

1. Kesten H., What is percolation? Notices of the AMS, May 2006, 572–573.
2. Stauffer D., Aharony A., Introduction to percolation theory, 2nd revised edition, Taylor and Francis, 2003.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПАРАМЕТРОВ МОДЕЛИ, ОТОБРАЖАЮЩЕЙ ПОГРАНИЧНУЮ КРИВУЮ ДВУХ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Силина Т.И.

МГУ им. М.В. Ломоносова, физический факультет, Москва, Россия

Двойные жидкие системы представляют собой растворы одной жидкости в другой. Такие жидкости, в зависимости от внешних условий и свойств компонентов, могут полностью растворяться друг в друге, не растворяться или иметь ограниченную растворимость [1,2]. Поведение двойных жидких смесей принято описывать пограничной кривой расслаивания — кривой, представляющей собой зависимость концентрации одного из компонентов смеси от температуры. Кривая сосуществования двойной жидкой смеси разграничивает однофазную и двухфазную области смешения компонентов на фазовой диаграмме системы [1–3,4].

Данная работа посвящена развитию подхода описания превращений в двойных жидких смесях, основанном на аналогии между бинарными растворами с ограниченной растворимостью и связанными автоколебательными системами [5,6,7]. Наличие в таких растворах однофазной и гетерофазной областей может быть сопоставлено с существованием автономного и синхронного режимов работы двух связанных автоколебательных систем [7]. Это обусловлено, в первую очередь, тем, что тепловое движение молекул жидкости по своей сути — автоколебательный процесс. Согласно данной модели чистым компонентам двойных жидких смесей присваиваются некие характеристические частоты, являющиеся функциями температуры и отражающие коллективный характер взаимодействия молекул, присущий той или иной жидкости [5,6].

Непосредственной целью данного исследования является выявление температурных зависимостей описанных выше частот чистых компонентов. Такая постановка задачи обусловлена тем, что в рамках исследуемой модели описания бинарных жидкостей, частоты приписываются чистым компонентам смеси и, следовательно, являются свойствами, присущими определенным жидкостям, и не должны меняться при переходе от системы к системе, где наблюдаемый компонент повторяется. В данной работе был применён метод, позволяющий определить качественно вид температурных зависимостей частот отдельно для компонента а и компонента b смеси а-в. Для этой цели был использован математический аппарат аппроксимаций Паде [8], позволяющий представить функцию, описывающую в нашем случае отношение частот, в виде отношения рациональных функций. Для большей надежности были применены так называемые многоточечные аппроксимации Паде [8]. После чего была использована вариация метода наименьших квадратов для нахождения коэффициентов полиномов, аппроксимирующих температурные зависимости частот чистых компонентов, входящих в смесь.

Была проведена проверка упомянутого выше следствия, вытекающего непосредственно из исследуемой модели, и заключающегося в том, что качественно вид температурной зависимости характеристической частоты должен сохраняться для одного и того же вещества во всех исследуемых смесях. Имеющийся литературный материал по фазовым диаграммам смесей, содержащих в качестве одного из компонентов воду [4,9,10], позволил выполнить такую проверку. Все температурные зависимости характеристических частот воды, полученные из анализа пяти систем, содержащих воду, имели в перекрывающихся температурных областях отрицательный наклон. При этом рассматривались системы, имеющие как нижнюю, так и верхнюю критические точки расслаивания.

Автор выражает благодарность д. ф.-м. н. Тулякову Д.Н. и к. ф.-м. н. Лысову В.Г. за помощь в освоении техники применения многоточечных аппроксимаций Паде.

Литература

1. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика Новосибирск: Наука. 1966.
2. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука. 1990.

3. Mintz D.J. Liquid-liquid solubility and critical phenomena in binary mixtures // CALPHAD. 1979, Vol. 3, № 4, p. 259–273.
4. Смотров М.П. Фазовая диаграмма двойной системы вода-изомасляная кислота // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Сер. Химия. Биология. Экология, 2016, 16, Вып. 1, с. 22–24.
5. Благодравов Л. А. Модельный расчет пограничных кривых сосуществования двух расслаивающихся жидкостей // Журнал физической химии. 2002, том 76, №1, с. 70–75.
6. Благодравов Л.А., Букин Д.Г. Следствия из модельного описания расслаивающейся жидкой смеси // Вест. Моск. ун-та, Сер. 3. Физика. Астрономия, 2007, №4, с. 42–45.
7. Теодорчик К.Ф. Автоколебательные системы. М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы. 1952.
8. Бейкер Дж., мл., Грейвс-Моррис П. Аппроксимации Паде. М.: Мир. 1986.
9. Николаев А.В., Яковлев И.И. Клатратообразование и физико-химический анализ экстракционных систем. Новосибирск: Наука. 1975.
10. Secoy C.H. // J. American Chemistry Society. 1950, Vol. 72, p. 3343–3345.

СОДЕРЖАНИЕ

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ФИЗИКА

Структурное кластерное моделирование взаимодействия полярной молекулы $C_{60}F_{18}$ с различными поверхностями с помощью теории функционала плотности.....	392
Горячевский А.В.	
Возможности образования устойчивых связей компонентов буферного раствора с ДНК-полимеразой Phi29 в процессе одномолекулярного ДНК-секвенирования: молекулярное моделирование	394
Захаров А.А, Пластун И.Л., Наумов А.А.	
Условие возникновения явления самозахвата в процессе стимулированной атомно-молекулярной конверсии с образованием гомоядерных молекул	395
Зинган А.П., Васильева О.Ф.	
Исследование состава атмосферного аэрозоля в городской среде методом спектрального и статистического анализа.....	397
Иванов А.С.	
Экспериментальное исследование процесса получения гидроксидов алюминия методом гидротермального синтеза.....	398
Каримов Т.М., Сандугей Н.С., Гильмутдинов И.И.	
Изучение динамики фазового перехода вода-лёд при низкочастотном механическом воздействии	399
Лочин Г.А.	
Экспериментальное исследование использования сверхкритического диоксида углерода в процессе стерилизации костного матрикса.....	401
Мухаммадиев А.Д., Каримов Т.М., Гильмутдинов И.И., Кузнецова И.В.	
Исследование взаимодействий азотистых оснований ДНК методами молекулярного моделирования...	402
Наумов А.А., Захаров А.А., Бокарев А.Н., Пластун И.Л.	
Динамика энергетических параметров ионного переноса суперионного проводника LaF_3 в процессе разупорядочения решетки кристалла	404
Нуждов Г.С.	
Горизонтальная конвекция при нагреве линейного источника тепла под поверхностью жидкости	405
Руденко Ю.К.	
Исследование поля скорости пограничного слоя неизотермической жидкости при помощи высокоскоростной термографии.....	407
Рязанов П.А.	
Перколяционная модель диффузии ионов через нанопористые мембраны	408
Сизов Г.Н., Берекчиян М.В.	
Температурные зависимости параметров модели, отображающей пограничную кривую двух расслаивающихся жидкостей	410
Силина Т.И.	