

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ імені І. І. МЕЧНИКОВА

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

СТОЛЯРИК ОКСАНА ДМИТРІВНА

УДК 577.32, 539.19,
539.198, 532.7

ДИСЕРТАЦІЯ

Специфіка поведінки водно-солевих розчинів альбуміну та плазми крові
людини і інших ссавців

01.04.02 — 104 – фізика та
астрономія 10 – природничі
науки

Подається на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
(доктора філософії)

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ О. Д. Столярик

Науковий керівник:

Маломуж Микола Петрович,
доктор фізико-математичних наук,
професор

АНОТАЦІЯ

Столярик О. Д. «Специфіка поведінки водно-солевих розчинів альбуміну та плазми крові людини і інших ссавців». – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі природничих наук за спеціальністю 104 – фізика і астрономія. Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, Одеса, 2025.

У дисертаційній роботі досліджено поведінку одного з ключових параметрів водних розчинів – водневого показника – за зміни температури, концентрації солей та білків у розчині. Водневий показник (показник рН) визначається концентрацією вільних іонів водню у розчині та відіграє вирішальну роль у формуванні фізико-хімічних властивостей розчину. Дослідження поведінки показника рН є актуальним, адже показник кислотно-лужного балансу впливає також на електрофізичні властивості білка, структурну організацію водного середовища, стабільність колоїдних систем та перебіг біохімічних процесів у живих організмах.

Відомо [1], що показник рН крові людини є жорсткою фізіологічною константою і набуває значень в межах 7.36–7.44 одиниць. Вихід за межі вказаного інтервалу призводить до порушення процесів гомеостазу, а відхилення нормального показника рН на 0.4–0.5 одиниць може спричинити незворотні зміни, несумісні з життям. Зміни кислотно-основного стану крові впливають на функціонування ферментних систем, проникність клітинних мембран, транспорт кисню та вуглекислого газу, а також на електрокінетичні властивості білків плазми крові. Крім того, зниження концентрації хлориду натрію в крові є причиною виходу води з кров'яного русла у міжклітинний простір, що призводить до загущення крові, порушень роботи нервової та серцево-судинної систем, а також змін водно-солевого балансу організму. Таким чином, дослідження закономірностей формування кислотно-основного балансу є важливим як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору.

Проблемі визначення водневого показника розчинів та дослідженню

температурних і концентраційних залежностей показника рН присвячено значну кількість наукових праць. Для опису кислотно-основних властивостей водних систем традиційно використовуються термодинамічні підходи, теорія електролітичної дисоціації, моделі активності іонів та уявлення про автопротоліз води. Значна частина існуючих моделей базується на припущенні про однорідність структури води та незалежність процесів переносу протонів від локальної організації водневих зв'язків. Однак такі підходи не завжди дозволяють пояснити особливості поведінки показника рН у концентрованих сольових та білкових системах, де суттєву роль відіграють колективні ефекти, гідратаційні процеси та структурна перебудова водного середовища.

У сучасних дослідженнях також активно застосовуються статистичні та молекулярно-динамічні підходи до опису структури води й механізмів переносу протонів. Проте значна складність міжмолекулярних взаємодій у воді та білкових розчинах не дозволяє сформувати універсальну модель, яка б одночасно враховувала вплив температури, концентрації електролітів, білкових макромолекул, діелектричної проникності та системи водневих зв'язків на кислотно-основний баланс. Недостатньо дослідженим залишається також взаємозв'язок між показником рН та дзета-потенціалом білкових розчинів, хоча саме ці параметри значною мірою визначають стабільність біоколоїдних систем та особливості міжмолекулярної взаємодії.

Особливий інтерес становлять водні розчини альбуміну, оскільки альбумін є одним з основних білків плазми крові та відіграє важливу роль у підтриманні онкотичного тиску, транспорті біологічно активних речовин та регуляції кислотно-основної рівноваги організму. Конформаційний стан молекул альбуміну, ступінь їх гідратації та поверхневий заряд істотно залежать від кислотності середовища, що, у свою чергу, впливає на електрокінетичні характеристики системи. У висококонцентрованих білкових розчинах додатково виникають кооперативні ефекти та процеси просторової самоорганізації, які можуть впливати на рухливість протонів і механізми формування водневого показника.

Центральне місце в роботі посідає вивчення механізмів формування водневого показника (рН) та дзета-потенціалу як фундаментальних параметрів, що визначають стабільність колоїдних систем, міжмолекулярну взаємодію та функціонування біологічних рідин. У роботі розглянуто особливості поведінки водних розчинів альбуміну та сольових систем у широкому інтервалі концентрацій і температур. Проаналізовано вплив концентрації білка на кислотно-основний стан розчину, а також можливий зв'язок між зміною рН, конформаційними перебудовами білкових молекул і структурою гідратних оболонок.

В дисертаційній роботі виконано побудову коміркової моделі для визначення дзета-потенціалу розчину альбуміну та досліджено експериментальні залежності дзета-потенціалу від показника рН, виявлено закономірності поведінки водно-сольових розчинів альбуміну, а саме: подібність фізико-хімічних властивостей розчинів альбуміну та магнітних властивостей магнетиків, вплив динамічного фазового переходу у воді на дзета-потенціал розчину. Показано, що за певної температури $T_H \approx 42^\circ\text{C}$ у розчинах альбуміну і фібриногену має місце явище, подібне до фазового переходу другого роду у парамагнетиках. Для перевірки останнього припущення було застосовано теорію Ландау для фазових переходів другого роду.

Метою даної роботи є дослідження електрофізичних процесів, що відбуваються у водних розчинах альбуміну на основі експериментальних їх температурних та концентраційних залежностей показника рН та дзета-потенціалу; побудова теоретичної моделі для визначення показника кислотно-лужного балансу та встановлення тангенціального характеру дзета-потенціалу водних розчинів альбуміну.

Об'єктом досліджень є водні розчини альбуміну із додаванням натрій хлориду в інтервалі температур, близькому до фізіологічного.

Предметом досліджень є особливості поведінки рН-індексу, викликані бінарними зіткненнями, температурні та концентраційні залежності показника кислотно-лужного балансу та дзета-потенціалу водних розчинів альбуміну;

залежність дзета-потенціалу водних розчинів альбуміну від показника рН.

Ключові слова: показник рН, водно-білковий розчин, альбумін, дзета-потенціал, діелектрична проникність, водневий зв'язок, фазовий перехід, поріг перколяції, динамічне розсіювання світла, теплові флуктуації, макромолекула, кінетичне моделювання біохімічних реакцій, критичні явища, критична точка.

ABSTRACT

Stoliaryk O. D. “Specific Features of the Behavior of Aqueous Salt Solutions of Albumin and Blood Plasma of Humans and Other Mammals.” – Qualifying scientific work submitted as a manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Natural Sciences, specialty 104 – Physics and Astronomy. Odesa I. I. Mechnikov National University, Odesa, 2025.

The dissertation investigates the behavior of one of the key parameters of aqueous solutions – the hydrogen index – under variations in temperature and concentrations of salts and proteins in solution. The hydrogen index (pH value) is determined by the concentration of free hydrogen ions in a solution and plays a crucial role in the formation of the physicochemical properties of the system. Investigation of pH behavior is highly relevant, since the acid–base balance affects the electrophysical properties of proteins, the structural organization of the aqueous medium, the stability of colloidal systems, and the course of biochemical processes in living organisms.

It is known [1] that the pH value of human blood is a strict physiological constant ranging from 7.36 to 7.44. Deviations beyond this interval lead to disturbances in homeostasis, while changes in normal pH values by 0.4–0.5 units may cause irreversible alterations incompatible with life. Variations in the acid–base state of blood influence the functioning of enzymatic systems, the permeability of cellular membranes, the transport of oxygen and carbon dioxide, as well as the electrokinetic properties of blood plasma proteins. Furthermore, a decrease in sodium chloride concentration in blood causes water transport from the bloodstream into the

intercellular space, resulting in blood thickening, disorders of the nervous and cardiovascular systems, and disturbances of the body's water–salt balance. Therefore, investigation of the mechanisms governing acid–base balance formation is important from both fundamental and applied perspectives.

A considerable number of scientific studies have been devoted to determining the hydrogen index of solutions and investigating the temperature and concentration dependences of pH. Traditional approaches to describing the acid–base properties of aqueous systems are based on thermodynamic concepts, the theory of electrolytic dissociation, ion activity models, and the concept of water autoprotolysis. Most existing models assume structural homogeneity of water and independence of proton transfer processes from the local organization of hydrogen bonds. However, such approaches do not always adequately explain the behavior of pH in concentrated salt and protein systems, where collective effects, hydration processes, and structural rearrangements of the aqueous medium play a significant role.

Modern investigations also actively employ statistical and molecular dynamics approaches for describing water structure and proton transfer mechanisms. Nevertheless, the considerable complexity of intermolecular interactions in water and protein solutions prevents the development of a universal model capable of simultaneously accounting for the influence of temperature, electrolyte concentration, protein macromolecules, dielectric permittivity, and the hydrogen-bond network on acid–base balance. The relationship between pH and the zeta potential of protein solutions also remains insufficiently studied, despite the fact that these parameters largely determine the stability of biocolloidal systems and the characteristics of intermolecular interactions.

Particular interest is associated with aqueous albumin solutions, since albumin is one of the major proteins of blood plasma and plays an important role in maintaining oncotic pressure, transporting biologically active substances, and regulating acid–base equilibrium in the body. The conformational state of albumin molecules, their degree of hydration, and surface charge strongly depend on the acidity of the medium, which in turn affects the electrokinetic characteristics of the system. In highly concentrated

protein solutions, additional cooperative effects and processes of spatial self-organization arise, which may influence proton mobility and the mechanisms responsible for pH formation.

The central focus of this work is the investigation of the mechanisms governing the formation of the hydrogen index (pH) and zeta potential as fundamental parameters determining the stability of colloidal systems, intermolecular interactions, and the functioning of biological fluids. The behavior of aqueous albumin solutions and salt systems over a wide range of concentrations and temperatures is analyzed. The influence of protein concentration on the acid–base state of the solution, as well as the possible relationship between pH variations, conformational rearrangements of protein molecules, and the structure of hydration shells, is examined.

Within the framework of the dissertation, a cell model for determining the zeta potential of albumin solutions was developed, and experimental dependences of the zeta potential on pH were investigated. Regularities in the behavior of aqueous salt albumin solutions were revealed, including similarities between the physicochemical properties of albumin solutions and the magnetic properties of magnetic materials, as well as the influence of a dynamic phase transition in water on the zeta potential of the solution. It was demonstrated that at a characteristic temperature of $T_H \approx 42^\circ\text{C}$ albumin and fibrinogen solutions exhibit a phenomenon analogous to a second-order phase transition in paramagnetic systems. To verify this assumption, Landau theory of second-order phase transitions was applied.

The aim of this work is to investigate electrophysical processes occurring in aqueous albumin solutions on the basis of experimentally obtained temperature and concentration dependences of pH and zeta potential; to construct a theoretical model for determining the acid–base balance index; and to establish the tangential character of the zeta potential in aqueous albumin solutions.

The object of the study is aqueous albumin solutions with the addition of sodium chloride within a temperature range close to physiological conditions.

The subject of the study includes the specific features of pH-index behavior caused by binary collisions, the temperature and concentration dependences of the acid–base

balance index and zeta potential in aqueous albumin solutions, as well as the dependence of the zeta potential of aqueous albumin solutions on pH.

Keywords: pH value, aqueous protein solution, albumin, zeta potential, dielectric permittivity, hydrogen bond, phase transition, percolation threshold, dynamic light scattering, thermal fluctuations, macromolecule, kinetic modeling of biochemical reactions, critical phenomena, critical point.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА

Публікації в наукових журналах:

1. Столярик О. Д., Хорольський О. В. Вплив атмосферного вуглекислого газу на показник кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію. Український фізичний журнал. 2022. Т. 67, № 7. С. 515–526.
DOI: <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2022487>
2. Столярик О. Д., Гуслістий А. А., Хорольський О. В. Температурна і концентраційна залежність дзета-потенціалу макромолекул альбуміну у водно-сольовому розчині згідно з комірковою моделлю. Український фізичний журнал. 2023. Т. 68, № 11. С. 742–749.
DOI: <http://jnas.nbu.gov.ua/article/UJRN-0001453854>
3. Гуслістий А. А., Столярик О. Д., Хорольський О. В. Подібність електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків. Український фізичний журнал. 2025. Т. 70, № 7. С. 460.
DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe70.7.460>

Тези доповідей на наукових конференціях:

1. Хорольський О. В., Столярик О. Д. Моделювання дзета-потенціалу макромолекул сироваткового альбуміну у водно-сольових розчинах за допомогою коміркової моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2023» (16–18 травня 2023 р., м. Львів). Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2025. URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2023/files/Heureka2023.pdf>
2. Khorolskyi O., Fudulei N., Stoliaryk O., Zhang W. The effect of a dynamic phase transition in water on the electrophysical properties of aqueous albumin solutions. Матеріали XI Міжнародної конференції «Медицина

фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології», (25–27 вересня 2024, м. Київ). м. Київ, Україна, 2024. С. 255–260. URL: https://conference.rb.knu.ua/all_book_2024.pdf

3. Столярик О. Д., Гуслістий, А. А. Хорольський О. В. Застосування коміркового підходу до моделювання електрофізичних властивостей водно-сольових розчинів альбуміну. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2025» (13–15 травня 2025 р., м. Львів). Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2025. URL: <https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2025/files/Heureka2025.pdf>
4. Stoliaryk O. D., Guslisty A. A., Khorolskyi O. V. Cellular approach to the zeta potential of aqueous-salt albumin solutions. V International Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics» (June 2–8, 2025, Kharkiv). Book of abstracts / D. E. Hurova, A. V. Dolbin, S. N. Shevchenko (eds). Kharkiv : B. Verkin ILTPE of NASU, 2025. P. 200.

ЗМІСТ

Вступ	10
Перелік ілюстрацій.....	14
Перелік таблиць.....	16
 Розділ 1. Огляд основних результатів досліджень води та водних розчинів	
1.1. Водневий показник водних розчинів натрій хлориду і альбуміну.....	18
1.1.1. Визначення і вимірювання водневого показника.....	18
1.1.2. Водневий показник розчинів натрій хлориду і альбуміну.....	20
1.2. Структура та тепловий рух молекул води.....	23
1.2.1. Структура молекули води.....	23
1.2.2. Водневі зв'язки між молекулами води.....	26
1.2.3. Руйнування водневих зв'язків.....	29
1.2.4. Характер теплового руху молекул у воді.....	31
1.3. Будова і властивості сироваткового альбуміну людини.....	34
1.4. Електрокінетичні явища у водно-білкових розчинах.....	36
1.5. Дзета-потенціал водно-білкових розчинів.....	39
1.6. Висновки розділу.....	41
 Розділ 2. Оцінка показника рН води та водних розчинів	
2.1. Оцінка показника рН чистої води.....	43
2.2. Визначення показника рН води при розчиненні атмосферного вуглекислого газу.....	47

2.3 Мікроскопічний та усереднений потенціали взаємодії молекул води з молекулами вуглекислого газу.....	50
2.4 Розрахунок віріальних коефіцієнтів та хімпотінціалів молекул вуглекислого газу у воді.....	53
2.5 Оцінка концентрації молекул вуглекислого газу в повітрі та воді.....	55
2.6. Висновки до розділу.....	58

Розділ 3. Роль водневих зв'язків у формуванні показника рН

3.1. Розрахунок параметрів димеру.....	60
3.2. Передумова утворення водневих зв'язків.....	65
3.3. Аналіз температурної залежності густини води.....	67
3.4. Оптимальна підгонка КС води до КС аргону.....	70
3.5. Поздовжні і поперечні коливання водневого зв'язку	73
3.6. Висновки розділу.....	76

Розділ 4. Дзета-потенціал водно-білкових розчинів

4.1. Результати вимірювання дзета-потенціалу альбуміну та інших білків.....	78
4.2. Визначення дзета-потенціалу альбуміну в рамках коміркової моделі.....	80
4.3. Тангенціальний характер залежності дзета-потенціалу від водневого показника.....	89
4.5. Висновки до розділу.....	98

Висновки.....	99
----------------------	-----------

Подяки.....	100
--------------------	------------

Додаток А. Список публікацій здобувача.....	101
--	------------

Додаток Б. Апробація результатів дисертації.....	102
---	------------

Список використаних джерел.....	103
--	------------

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ОСНОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

САЛ - сироватковий альбумін людини

БСА - бичачий сиворотковий альбумін

ВСТУП

Актуальність теми. Робота присвячена визначенню показника кислотно-лужного балансу (водневого показника) водно-сольових розчинів альбуміну та крові людини і ссавців. Показник кислотно-лужного балансу є важливою характеристикою електрофізичних властивостей водних розчинів. Вивчення кислотно-лужного балансу водних розчинів є важливим напрямком у фізичній хімії, екології та біохімії. В останні десятиліття зросла увага до проблеми кислотно-лужного балансу в контексті глобальних змін навколишнього середовища, таких як забруднення води, зміна клімату та вплив антропогенних факторів на природні екосистеми. Знання про рН води та його зміни необхідні для забезпечення стабільності екосистем, збереження біорізноманіття, а також для технологічних процесів у промисловості.

Водневий показник вказує на концентрацію іонів водню у розчині. Від водневого показника залежить перебіг хімічної реакції та рівноважний стан системи. Згідно з даними [1], кислотно-лужний стан крові людини характеризується високою стабільністю, а значення показника рН у здорової людини підтримується в межах 7.36–7.44. Навіть незначне відхилення водневого показника від зазначеного інтервалу супроводжується порушенням фізіологічних процесів в організмі, тоді як суттєві зміни кислотно-основної рівноваги можуть призводити до незворотних патологічних змін, несумісних із життям. Відомо також, що зміна показника рН впливає на зарядовий стан, конформацію та електрофізичні властивості білкових молекул, зокрема білків плазми крові. У зв'язку з цим встановлення фізичних механізмів формування водневого показника та дослідження закономірностей кислотно-основного балансу фізіологічних розчинів і крові людини є важливою фундаментальною та прикладною задачею.

Згідно [1-3], рН відіграє вирішальну роль у багатьох фізико-хімічних процесах. Зокрема, вплив кислотності на біологічні системи є предметом численних робіт. Встановлено, що зміни рН можуть впливати на активність ензимів, метаболізм та

репродуктивні функції організмів [4]. Крім того, рН розчинів впливає на розчинність багатьох солей [5] та є важливим фактором у процесах еутрофікації [6].

Багато досліджень [7-11] присвячено вивченню змін рН залежно від температури та концентрації солей і біомолекул у водних розчинах.. Ці знання використовуються в агрономії, екології та медицині [11]. Розроблено математичні моделі, що дозволяють прогнозувати зміни рН в різних умовах, що є важливим для управління водними ресурсами.

Найбільш актуальним є насамперед питання про вплив солі та білків на формування показника кислотно-лужного балансу. Одним із найважливіших білків плазми крові людини є людський сироватковий альбумін. Згідно [9], однією з головних функцій альбуміну є транспорт поживних речовин. При зміні показника рН крові змінюються електрофізичні властивості альбуміну, що впливає на його здатність приєднувати та транспортувати поживні речовини, лікарські препарати, гормони та інші біологічно активні сполуки. Важливо зазначити, що альбумін у свою чергу також безпосередньо впливає на значення водневого показника крові. Зміна концентрації альбуміну в плазмі крові веде до зміни відповідного показника рН.

На сьогодні існує велика кількість досліджень [12–15], присвячених залежності водневого показника розчинів від різних параметрів, зокрема концентрації солей і температури. Однак, незважаючи на значний обсяг отриманих результатів, загальна картина формування кислотно-лужного балансу водних розчинів залишається неповною. Багато аспектів, таких як вплив водневих зв'язків і діелектричної проникності, потребують подальшого вивчення. Крім того, необхідно глибше дослідити, як зміни рН впливають на інші фізико-хімічні властивості водних розчинів, зокрема на дзета-потенціал білкових розчинів. Таким чином, актуальність теми дослідження кислотно-лужного балансу водних розчинів є високою, оскільки наукові досягнення в цій області можуть внести вагомий внесок у розуміння екосистем і їх функціонування, а також у розвиток технологій, спрямованих на охорону водних ресурсів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до наукового напрямку кафедри теоретичної фізики та астрономії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова, пов'язаного з дослідженням фізичних властивостей водних та водно-білкових систем.

Мета і задачі дослідження. Побудова теоретичної моделі, яка б враховувала особливості теплового руху молекул води, а також внутрішньої будови білків для розрахунку показника кислотно-лужного балансу та дзета-потенціалу розчину. Виявлення зв'язку між показником рН розчинів альбуміну та дзета-потенціалом.

Об'єкт дослідження. Водні розчини альбуміну з додаванням натрій хлориду в інтервалі температур, близькому до фізіологічного.

Предмет дослідження. Побудова теоретичної моделі для визначення показника кислотно-лужного балансу та дзета-потенціалу водних розчинів альбуміну, концентраційні та температурні залежності показника рН та дзета-потенціалу.

Методи дослідження. Здійснено теоретичне моделювання із застосуванням рівнянь класичної електродинаміки та статистичної механіки, застосовано комірковий підхід, запропонований у роботі [16]. Апроксимація експериментальних залежностей виконується із застосуванням методу найменших квадратів.

Наукова новизна отриманих результатів. В дисертаційній роботі отримано наступні результати:

- Вперше обґрунтовано вплив атмосферного вуглекислого газу на водневий показник води та розчинів солі. Розроблена теоретична модель продемонструвала високу точність у порівнянні з експериментом.
- Вперше досліджено чинники впливу на дзета-потенціал альбуміну: встановлено, що ключовим фактором є розмір молекули (радіус), тоді як температурний вплив у фізіологічних межах є мінімальним.
- Вперше встановлено фізичну подібність між розчинами білків та парамагнетиками. Застосування теорії Ландау дозволило описати стан

протеїнів у розчинах як систему, близьку до фазових переходів другого порядку.

- Вперше розкрито природу водневих зв'язків у воді: запропоновано механізм димеризації та пояснено аномалії термодинамічних властивостей води через динаміку короточасних зв'язків і теплових збуджень.

Практичне значення отриманих результатів. Отримані у даній роботі результати мають практичне застосування, адже вони дозволяють не виконуючи прямі вимірювання визначити показник рН розчинів із довільною концентрацією солі та білків. Показник кислотно-лужного балансу є одним із найважливіших параметрів розчину, оскільки ним визначається можливість протікання реакцій того чи іншого типу та рівноважний стан системи. Відомо, що показник рН крові людини і ссавців є жорсткою константою та відхилення водневого показника від нормального значення більше ніж на 0.08 одиниці рН призводить до незворотних змін у гомеостазі, що є несумісними із життям. Саме тому розрахунок та глибоке розуміння процесів, що відбуваються на мікрорівні та формують значення рН, є надзвичайно важливим.

Особистий внесок здобувача

Автором особисто виконано аналітичний огляд сучасної наукової літератури за темою дослідження, розроблено фізичну модель формування кислотно-лужного балансу у водних розчинах, в основу якої покладено механізм бінарних зіткнень молекул води. Особистий внесок автора у працях, опублікованих у співавторстві, полягає у наступному:

У теоретичній частині: автором проведено розрахунки температурних залежностей рН чистої води та водних розчинів електролітів; розроблено алгоритм оцінки водневого показника з урахуванням флуктуацій густини водневих зв'язків та зміни діелектричної проникності середовища.

У науковому обґрунтуванні: автором запропоновано фізичну інтерпретацію ізоелектричної точки розчинів альбуміну.

У підготовці публікацій: автор брав безпосередню участь у написанні текстів статей, підготовці графічного матеріалу та формулюванні висновків, що відображені у наукових працях за темою дисертації.

Апробація результатів дисертації. Результати роботи було представлено на міжнародних конференціях:

- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2023. 16-18 травня 2023 р. Львів (Онлайн).
- XI Міжнародна конференція “Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології”, 25-27 вересня 2024, Київ.
- Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЕВРИКА-2025. 13-15 травня 2025 р. Львів.
- V International Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics». June 2–8, 2025, Kharkiv.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано три статті в наукових журналах та тези у збірках доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертаційної роботи

Дисертаційна робота складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків.

Загальний обсяг дисертації становить 109 сторінок друкованого тексту. Робота містить 43 рисунки та 4 таблиці. Список використаних джерел містить 69 найменувань, викладених на 2 сторінках.

У вступі обґрунтовано актуальність обраної теми, сформульовано мету та задачі дослідження, визначено об’єкт, предмет та методи дослідження, викладено наукову новизну та практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі представлено аналітичний огляд літературних джерел, присвячених фізико-хімічним властивостям води, механізмам формування рН та особливостям структури макромолекул альбуміну. Детально розглянуто електрофізичні процеси у розчинах альбуміну. Визначено невирішені питання, на розв'язання яких спрямовано дану роботу.

У другому розділі запропоновано механізм формування рН та виконано оцінку показника рН дистильованої води на основі теорії бінарних зіткнень молекул води. Виконано теоретичний розрахунок показника рН води за розчинення в ній вуглекислого газу. Наведено розрахунки температурної залежності рН та їх порівняння з експериментальними даними.

У третьому розділі виконано оцінку пружних констант поперечних та повздовжніх коливань водневого зв'язку. Пояснено порівняно низьке значення зсувної в'язкості води та зроблено висновок стосовно ролі водневих зв'язків у формуванні показника рН водних розчинів.

У четвертому розділі побудовано коміркову модель для розрахунку дзета-потенціалу водних розчинів альбуміну. На базі побудованої моделі отримано температурні та концентраційні залежності дзета-потенціалу альбуміну. Проведено аналіз експериментальних залежностей дзета-потенціалу від показника рН та від температури. Застосовано модель Ландау для фазових переходів другого роду та виконано якісний опис формування показника рН та його зв'язку з дзета-потенціалом. Дисертаційна робота завершується Висновками, Списком використаних джерел та Додатками.

ПЕРЕЛІК ІЛЮСТРАЦІЙ

1.1.	Температурні залежності показника рН дистильованої води, крові людини та плазми крові.....	11
1.2.	Часові залежності показника рН, отримані у роботі [6].....	12
1.3.	Температурні залежності часу релаксації показника рН за різних концентрацій натрій хлориду.....	14
1.4.	Залежність показника рН від концентрації альбуміну за різних температур; 1 - 19 °C , 2 -37 °C	15
1.5.	Структура молекули води: 1 – положення ядра атома Оксигену, 2 – положення атомів гідрогену, 3 – положення електронної хмари.....	16
1.6.	Взаємне розміщення двох молекул води а) до утворення водневого зв'язку, б) після утворення водневого зв'язку.....	16
1.7.	Утворення водневого зв'язку: а) відстань між Гідроґеном та Оксигеном сусідньої молекули більша за l_H , б) перекриття електронних оболонок на відстані $l_H < 2r_w$	18
1.8.	Утворення сітки водневих зв'язків у гексагональному льоді.....	19
1.9.	Орієнтація власних векторів тензора інерції молекули води.....	20
1.10.	Орієнтація власних векторів молекул води, за якої виникнення водневого зв'язку не відбувається (а), та за якої водневий зв'язок можливий (б).....	20
1.11.	Коливання водневого зв'язку: рівноважна конфігурація (а); поперечне (б) і повздовжнє коливання (в).....	21

1.12. Залежність координати молекули води від часу: а) на інтервалі температур $T < T_H$, б) при $T > T_H$	21
1.13. Температурна залежність безрозмірного часу осілого життя $\tilde{\tau}(T)$	22
1.14. Залежність безрозмірного часу дипольної релаксації $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t)/\tau_r$ від безрозмірної температури.....	22
1.15. Молекула САЛ (а), та усереднення форми молекули (б).....	25
1.16. Явище електрофорезу.....	26
1.17. Дисоціація а) аспаргінової та б) глутамінової кислоти.....	28
1.18. Приєднання іону водню до а) гістидину, б) лізіну, в) аргініну.....	29
1.19. Будова подвійного електричного шару: 1 – дисперсна частинка, 2 – шар Штерна, 3 – дифузний шар.....	31
1.20. Експериментальна залежність дзета-потенціалу фібриногену (а) та людського сироваткового альбуміну (б) від водневого показника	34
2.1. Температурна залежність показника рН чистої води.....	37
2.2. Задання одиничного вектора вздовж молекули вуглекислого газу.....	39
3.1. Спрощене зображення димеру води, згідно [42].....	40
3.2. Моделі йонів гідроксонія $(H_2O)H^+$ (а) і гідроксилу (б) в декартовій системі координат.....	41
3.3. Поведінка величини ζ як функції температури.....	46
3.4. Порівняння температурної залежності масової густини води з густиною льоду за температури потрійної точки.....	48
3.5. Порівняльна поведінка фракційних об'ємів води і аргону.....	49

3.6.	Функція $S(t_n)$ в залежності від t_n	53
3.7.	Залежність потенціалу взаємодії молекул води в залежності від відстані між оксигенами за конфігурації димеру згідно [53].....	55
3.8.	Залежність енергії димеру від кута θ , згідно [53].....	58
3.9.	Умова розриву водневого зв'язку.....	63
4.1.	Залежність дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від чисельної густини іонів у розчині, отриману у наближенні Дебая	73
4.2.	Представлення молекули альбуміну у вигляді сфери.....	79
4.3.	Розбиття системи на сукупність однакових комірок.....	82
4.4.	Залежності дзета-потенціалів водного розчину молекул альбуміну від концентрації солі а) за температури $T=300K$; б) при $T=318K$	87
4.5.	Залежності дзета-потенціалу молекул альбуміну від густини іонів солі а) за радіусу альбуміну $r_a = 40 \text{ \AA}$; б) при $r_a = 45 \text{ \AA}$	91
4.6.	Залежності дзета-потенціалу молекул альбуміну від чисельної густини альбуміну при різних значеннях густини іонів солі.....	98

ПЕРЕЛІК ТАБЛИЦЬ

1.1. Чисельні значення ε_H , l_H і τ_H	38
1.2. Основні групи білків плазми крові.....	44
3.1. Значення кута θ в рівновазі.....	76
4.1. Параметри апроксимації залежності дзета-потенціалу від показника рН...93	

РОЗДІЛ 1

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Водневий показник водних розчинів натрій хлориду і альбуміну

1.1.1. Визначення і вимірювання водневого показника

Показник рН (водневий показник) є фундаментальною характеристикою, яка свідчить про стан іонної рівноваги у водних системах. Для води, розчинів солей та біомолекул цей показник визначає стабільність їхньої структури та проходження хімічних реакцій. Вода має певну кількість іонів водню, що пояснюється дисоціацією молекул води при бінарних зіткненнях. Рівняння дисоціації має наступний вигляд:



Про наявність іонів водню у воді свідчать результати вимірювання провідності води. Згідно [1], за температури 25 °С кількість іонів водню, що припадає на один літр води складає 10^{-7} моль, що відповідає чисельній густині $n_{H^+} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Відомо, що добуток концентрацій $n_{H^+}n_{OH^-}$ іонів водню H^+ та гідроксид-іонів OH^- для розбавлених водних розчинів є сталою величиною за даної температури. Для води при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $n_{H^+} = n_{OH^-} = 6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, отже $n_{H^+}n_{OH^-} = 10^{-14}$ моль/л за даної температури. Таким чином, при додаванні кислоти або лугу у воду будуть змінюватись концентрації іонів водню та гідроксид-іонів так, щоб добуток їх концентрацій залишився постійним. Як зазначалося вище, при $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $n_{H^+} = n_{OH^-}$. Від концентрації іонів водню залежать фізико-хімічні властивості розчину.

Найбільш зручним для опису вмісту іонів водню у розчині є застосування логарифмічної функції. Оскільки під знаком логарифма має бути безрозмірна величина, розрахунок водневого показника ми будемо виконувати за наступною формулою:

$$pH^* = -\lg(c_{H^+}), \quad (2)$$

де $c_{H^+} = \frac{n_{H^+}}{n_w}$ – мольна частка йонів водню, n_w – молярна концентрація молекул води. Перепишемо (2) у вигляді

$$pH^* = -\lg n_{H^+} + \lg n_w = -\lg n_{H^+} + d, \quad (3)$$

де $d = \lg n_w$ – постійна величина.

Однак загальноприйнятим є наступне визначення

$$pH = -\lg a_{H^+}, \quad (4)$$

де $a_{H^+} = \gamma n_{H^+}$ – активність йонів водню, γ – коефіцієнт активності, який враховує відхилення розчину від його ідеальної моделі.

В подальшому нами буде використовуватись визначення водневого показника саме за формулою (2).

Знайдемо константу d у співвідношенні (3). Приймаючи, що чисельна густина молекул води дорівнює $3 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-3}$, що відповідає молярній концентрації $n_w = 50 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$. Отже, отримаємо $d \approx 1.7$.

Для визначення приблизного значення показника рН розчину користуються спеціальними реактивами – індикаторами (лакмус синій, метиловий оранжевий, фенолфталеїн тощо). Для визначення точної величини водневого показника широкого використання набув потенціометричний метод, на якому базується робота рН-метрів.

Відомо, що при розміщенні металу (електроду) у розчин його солі електрод набуває певного заряду і як наслідок, між електродом та розчином встановлюється певна різниця потенціалів, яка залежить від роду металу та концентрації відповідної солі. Потенціал електроду прийнято називати електродним потенціалом. Електродний потенціал металу за молярної концентрації 1 моль/л називають стандартним електродним потенціалом, а його значення для кожного металу є табличною величиною.

Вимірювання показника рН розчину базується на визначенні різниці потенціалів на двох електродах, поміщених у розчин. При цьому один з електродів обрано такий, на якому потенціал є відомою величиною (електрод порівняння).

Згідно [5], різниця потенціалів на електродах пов'язана із концентрацією йонів в

розчині формулою Нернста:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{F} \ln c_{H^+} \quad (5)$$

де φ_0 – потенціал стандартного електрода, R – універсальна газова стала, T – температура, F – стала Фарадея, c_{H^+} - концентрація йонів водню.

1.1.2. Водневий показник розчинів натрій хлориду і альбуміну

Водневий показник води та водних розчинів змінюється в широких межах. На Рис. 1.1 представлено температурні залежності показника рН дистильованої води, крові людини та плазми крові, отримані у роботі [3].

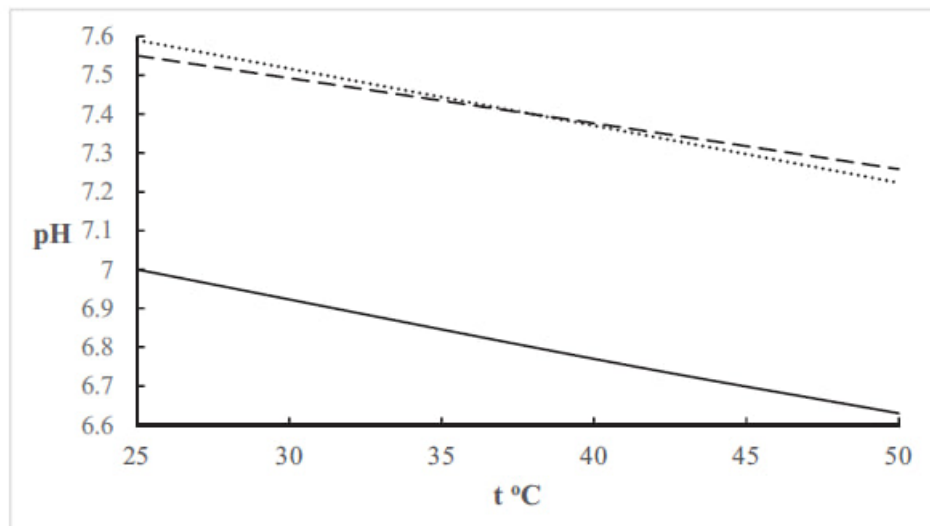


Рис.1.1. Температурні залежності показника рН дистильованої води, крові людини та плазми крові.

Згідно [2], показник кислотно-лужного балансу чистої води, що приведена у контакт з хімічно нейтральним газом (аргоном, азотом, тощо), за температури 25 °C дорівнює 7. Однак експериментальні дослідження [3] показника рН чистої води дають результат значно менший за цю величину. В роботі [4] показано, що при врахуванні всіх ефектів абсолютна похибка у вимірюванні показника рН в інтервалі значень $pH=(3,5-7,5)$ складає $\pm(0,10 - 0,14)$ одиниць рН. Однією з причин розходження теоретичного значення показника рН з експериментом є наявність у воді домішок. Однак в більшості робіт [3,5,6] головною причиною

суттєвого розходження результатів з експериментом вважається розчинення у воді атмосферного вуглекислого газу. При розчиненні вуглекислий газ частково вступає у хімічну реакцію з водою із утворенням вугільної кислоти, яка дисоціює на іони водню та бікарбонату:



після чого бікарбонат розпадається на карбонат та іон водню. Відповідне рівняння реакції має наступний вигляд:



Експериментальні результати роботи [8] вказують також на залежність показника рН від часу. Подібну залежність було виявлено для розчинів натрій хлориду. Розчинність вуглекислого газу буде залежати від концентрації солі та від температури розчину. На Рис 1.2 представлено часові залежності показника рН, отримані у роботі [6].

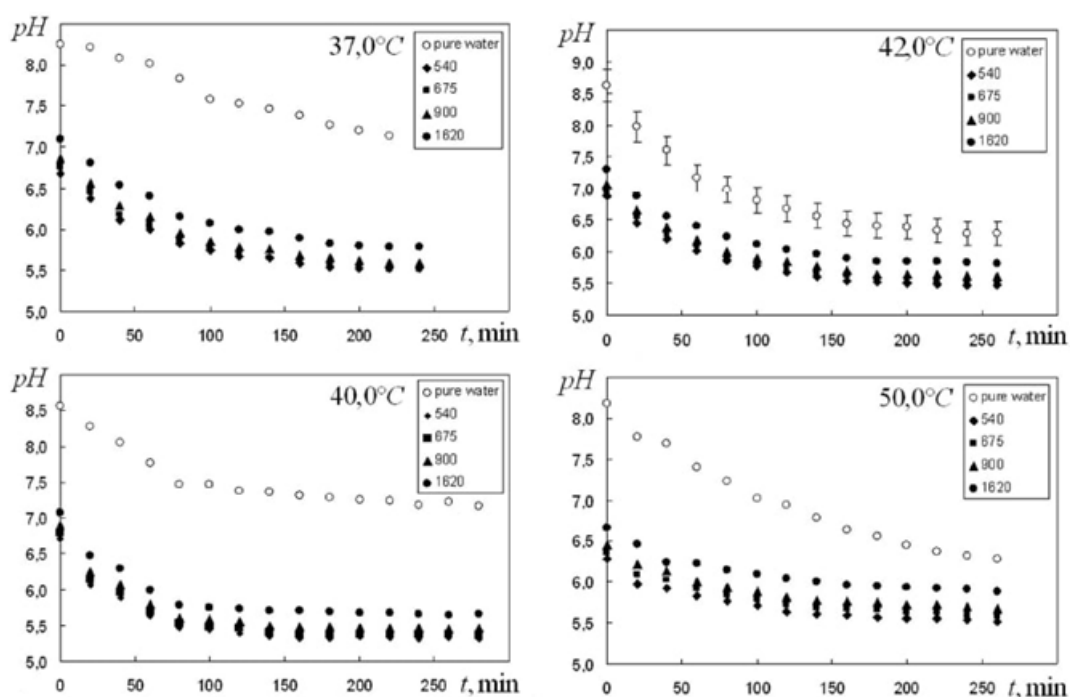


Рис.1.2. Часові залежності показника рН, отримані у роботі [6].

В роботі [6] показано, що отримані криві на більш широкому часовому інтервалі описуються експоненційними залежностями. Отже, загальний вигляд часової залежності показника кислотно-лужного балансу дистильованої води може бути

записаний у вигляді суми двох складових:

$$pH = (pH)_0 + A \exp\left(-\frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (1.1.8)$$

де A – деяка константа, τ – час, який пройшов з моменту виготовлення розчину, τ_0 – час релаксації показника кислотно-основного балансу. На Рис 1.3. представлено температурну залежність часу релаксації показника рН.

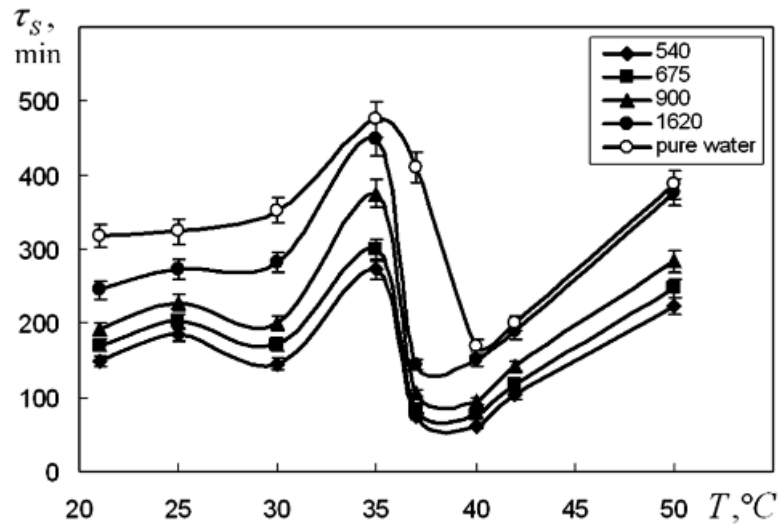


Рис. 1.3. Температурні залежності часу релаксації показника рН за різних концентрацій натрій хлориду

З рисунку видно, що характер температурної залежності часу релаксації для чистої води та для розчинів натрій хлориду є однаковим. Максимальне значення часу релаксації відповідає температурі 35 °С. При досягненні температури 37-40 °С час релаксації досягає мінімального значення.

Як спостерігається в роботах [7,8], у водних розчинах хлориду натрію, насичених вуглекислим газом, показник кислотно-основного балансу зростає зі зменшенням концентрації солі, коли температура і парціальний тиск вуглекислого газу підтримуються сталими. При збільшенні температури розчинність вуглекислого газу зменшується, однак водночас збільшується кількість вуглекислого газу, що вступає в реакцію з водою, утворюючи вугільну кислоту. У роботі [7] показано, що ці два ефекти в сумі дають незначне зменшення показника рН у порівнянні з чистою водою. У роботі [5] було

розраховано показник рН фізіологічного розчину при температурі 20 °С. Було зроблено висновок, що показник рН фізіологічного розчину, що перебуває у контакті з вуглекислим газом менший на 0.01 одиницю рН у порівнянні з чистою водою, що контактує з вуглекислим газом. Результати, отримані в роботах [5,6] із використанням емпіричних констант (константа Генрі, константа дисоціації, тощо), значення яких залежить від температури, тиску, тощо. Однак останній метод не дає змогу отримати загальний вигляд величини показника рН як функції температури, часу та концентрації, а також виявити механізми, що формують величину показника рН у розчинах. Таким чином, механізм і кінетика зміни показника рН води та водних розчинів при розчиненні вуглекислого газу є мало дослідженими.

Важливим є питання про вплив білків на показник рН водних розчинів. У роботі [4] було отримано концентраційну залежність показника рН водних розчинів альбуміну за температур 19 і 37 °С (див. Рис 1.4).

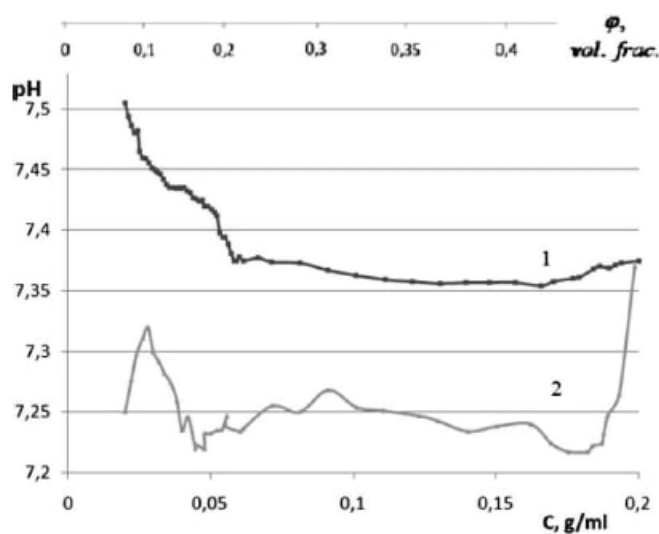


Рис.1.4. Залежність показника рН від концентрації альбуміну за різних температур; 1 - 19 °С , 2 - 37 °С.

З рисунку видно, що в широкому інтервалі концентрацій зі збільшенням об'ємної концентрації альбуміну показник рН зменшується. За об'ємних концентрацій $\varphi > 0.2$ додавання альбуміну не суттєво впливає на водневий показник. Останнє явище, згідно [7], пов'язується із порогом перколяції, що

відповідає об'ємній концентрації альбуміну $\varphi = 0.23$.

У цій області концентрацій у системі формується просторово зв'язана мережа макромолекул альбуміну, внаслідок чого змінюється характер міжмолекулярної взаємодії та розподілу води у розчині. До досягнення порогу перколяції молекули альбуміну переважно взаємодіють через навколишнє водне середовище як окремі частинки, тоді як після його досягнення виникає значна кількість контактів між гідратними оболонками білкових молекул. Це призводить до часткового обмеження рухливості молекул води та протонів у системі.

Зменшення рН зі збільшенням концентрації альбуміну можна пов'язати із наявністю в структурі білка кислотних та основних функціональних груп, здатних брати участь у процесах протонного обміну. Із підвищенням концентрації альбуміну зростає сумарний внесок таких груп у формування кислотно-основного стану розчину. Водночас після досягнення порогу перколяції подальше збільшення концентрації білка вже не супроводжується пропорційною зміною концентрації вільних протонів, оскільки система переходить у режим колективної поведінки, де суттєву роль починають відігравати міжбілкові взаємодії та структурна організація водного середовища. Крім того, стабілізація значення рН при високих концентраціях альбуміну може свідчити про наближення системи до стану динамічної рівноваги між процесами дисоціації та рекомбінації протонів. Це також узгоджується з уявленнями про зміну фізико-хімічних властивостей води у висококонцентрованих білкових системах, де суттєво зростає роль колективних ефектів та кооперативної перебудови сітки водневих зв'язків.

Важливу роль у формуванні показника рН водно-білкових розчинів відіграє структура та характер теплового руху молекул води, що буде розглянуто нижче.

1.2. Структура та тепловий рух молекул води

Структура молекули води є визначальною у формуванні її фізичних та хімічних властивостей. В даному параграфі розглянуто особливості будови

молекули води, які обумовлюють специфічні властивості води а також мають вирішальний вплив на значення показника рН водних розчинів.

1.2.1. Структура молекули води

Молекула води складається з атома Оксигену та двох атомів Гідрогену. Згідно даних мікрохвильової спектроскопії [3], кут між зв'язками О-Н складає близько $104,6^\circ$. В рівноважному стані молекула води має тетраедричну форму (див. Рис. 1.5).

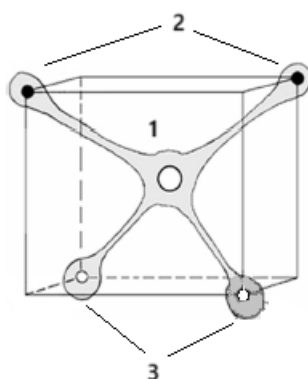


Рис.1.5. Структура молекули води: 1 – положення ядра атома Оксигену, 2 – положення атомів гідрогену, 3 – положення електронної хмари

Молекула води моделюється за допомогою кубу, так що ядро атома Оксигену знаходиться у центрі куба, а положення атомів Гідрогену співпадає з його вершинами. При цьому електрони зовнішнього енергетичного рівня (неподілена електронна пара) локалізовані у двох інших вершинах куба, як це показано на рисунку. Дана конфігурація пояснюється електростатичним відштовхуванням електронних хмар. В даному положенні електронна хмара (3) найбільш віддалена від спільних електронних пар Оксигену та Гідрогену, що відповідає мінімуму потенціальної енергії. Рівноважна довжина зв'язку О-Н відповідає оптимальній відстані, на якій сили електростатичного відштовхування ядер, притягання електронів до ядер, сили обмінної взаємодії, та сили взаємодії з сусідніми молекулами є скомпенсованими.

Введемо поняття енергії електронного зв'язку. Енергією електронного зв'язку, згідно [5], називають різницю енергії нерухомої молекули (при абсолютному

нулі температури) та суми енергій всіх її атомів, розведених на нескінченно велику відстань. Загальна енергія молекули води може бути обчислена за наступною формулою:

$$E = E_O + 2E_H + E_{el},$$

Де E_O , E_H – енергії утворення атомів Оксигену та Гідрогену, E_{el} – енергія електронного зв'язку.

1.2.2. Водневі зв'язки між молекулами води

Внаслідок великої електронегативності атомів Оксигену, спільні електронні пари зміщуються від Гідрогенів до Оксигену, та як наслідок, Оксиген набуває негативного заряду, а атоми Гідрогену у молекулі – позитивного. Енергія взаємодії двох віддалених молекул води залежить від взаємної орієнтації молекул та може бути виражена у вигляді суми двох внесків:

$$W(r, \Omega_1, \Omega_2) = W_{dis}(r, \Omega_1, \Omega_2) + W_{el}(r, \Omega_1, \Omega_2),$$

де W_{el} – внесок електростатичної взаємодії, який може бути апроксимований частиною мультипольного розкладу, W_{dis} – внесок дисперсійної взаємодії, r – відстань між центрами обох молекул, Ω_1, Ω_2 – сукупність кутових змінних, які задають орієнтації першої та другою молекули, відповідно.

При зближенні двох молекул води стає можливим ще один вид взаємодії, який було названо водневим зв'язком, при цьому дві молекули води формують димер (Рис. 1.6).

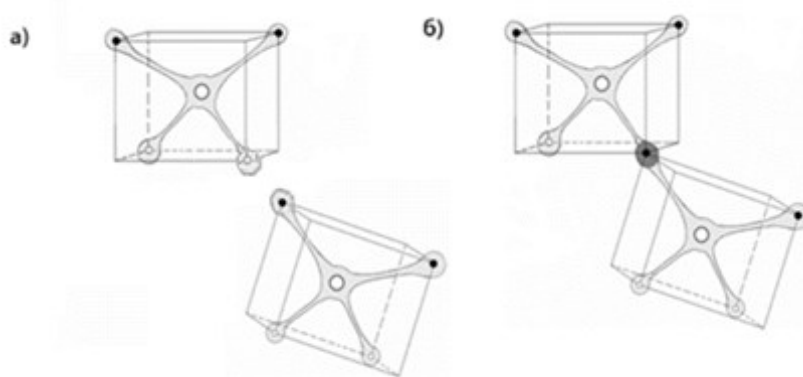


Рис. 1.6. Взаємне розміщення двох молекул води а) до утворення водневого зв'язку, б) після утворення водневого зв'язку

Якщо дві сусідні молекули води зорієнтовані таким чином, що атом Гідрогену знаходиться між Оксигенами двох молекул на одній лінії, а відстань між Оксигенами l_H стає меншою за суму радіусів молекул води, то область негативного заряду подовжується та починає охоплювати атом Гідрогену, утворюється водневий зв'язок (див. Рис. 1.7).

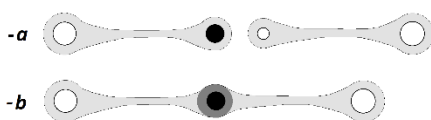


Рис.1.7. Утворення водневого зв'язку: а) відстань між Гідрогеном та Оксигеном сусідньої молекули більша за l_H , б) перекриття електронних оболонок на відстані $l_H < 2r_w$

При цьому відстань l_H називають довжиною водневого зв'язку. При формуванні водневого зв'язку відбувається перерозподіл електронної густини так, щоб система досягла мінімуму енергії.

Енергію взаємодії двох молекул води у димері можна представити у наступному вигляді:

$$W_{dim}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}) = W_{dis}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}) + W_H(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}),$$

де

$$W_H(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}) = W_{el}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}) + W_h(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)}).$$

Тут W_H – внесок в енергію взаємодії, надлишковий над дисперсійною взаємодією, який традиційно називають енергією водневого зв'язку, W_h – незвідна складова водневого зв'язку, обумовлена перерозподілом електронної густини в димері, $\Omega_1^{(d)}$ та $\Omega_2^{(d)}$ – кутові змінні, що задають взаємну орієнтацію молекул води в димері.

Максимальна кількість водневих зв'язків, яку може утворювати одна молекула води – 4, що реалізується у гексагональному льоді (Рис. 1.8).

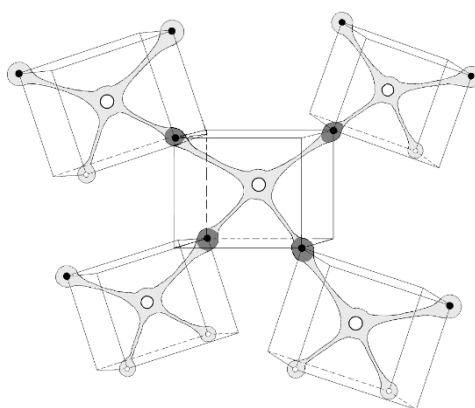


Рис. 1.8. Утворення сітки водневих зв'язків у гексагональному льоді

Наявність у воді водневих зв'язків суттєво впливає на такі фізичні властивості, як теплоємність, температуру кипіння і плавлення, зсувну в'язкість тощо.

1.2.3. Руйнування водневих зв'язків

Рівноважна довжина водневого зв'язку в ізольованому димері складає $l_H^{(d)} \approx 2.98$ А, що є меншим від $2r_w$ не більше ніж на $(1 \div 2)\%$. Довжина водневого зв'язку у воді та гексагональному льоді поблизу потрійної точки є меншою порівняно із ізольованим димером, і, згідно [2], складає $l_H \approx 2.72$ А і 2.78 А, відповідно. При цьому ступінь перекриття електронних оболонок сусідніх молекул зростає, але відносна зміна довжини $\Delta_H^{(w)} = (l_H^{(d)} - l_H^{(w)})/l_H^{(d)}$ не перевищує 10%. Описана зміна довжини водневого зв'язку обумовлена взаємодією із

сусідніми молекулами та їх поляризацією. Сили електростатичної взаємодії атомів у молекулі та двох молекул у димері зменшуються, що можна отримати теоретично, врахувавши діелектричну проникність води.

Важливо зазначити співвідношення величин різних складових енергії водневого зв'язку. Згідно [2], внесок дисперсійної взаємодії складає лише 10% від загальної енергії водневого зв'язку:

$$|U_{dis}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})| \approx 0.1 |W_H(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})|,$$

або

$$|U_{dis}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})| \approx 0.43 |W_h(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})|.$$

В той же час, незвідна складова водневого зв'язку W_h складає близько 30% від мультипольного внеску W_{el} :

$$|W_h(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})| \approx 0.3 |W_{el}(l_H, \Omega_1^{(d)}, \Omega_2^{(d)})|.$$

Із спектроскопічних даних та згідно теоретичних оцінок [3], за кімнатної температури енергія водневого зв'язку складає $W_H \approx (10 \div 12) k_B T$.

До числа основних властивостей водневих зв'язків у воді ми будемо відносити: їх енергію взаємодії ε_H і довжину l_H , а також час життя водневих зв'язків τ_H . Зазначимо, що енергію взаємодії будемо описувати в одиницях енергії теплового руху $k_B T_{tr}$, де T_{tr} - температура потрійної точки, а час життя водневих зв'язків – в одиницях часу повного обороту молекули: $\tau_0 = 2\pi / \omega_r$, де ω_r - циклічна частота обертального руху: $\omega_r = \sqrt{k_B T_{tr} / I_r}$, а

$I_r = 2 \sin^2 \alpha / 2 \cdot m_H r_{OH}^2$ - момент інерції молекули води. Приймаючи, що $\alpha = 104.5^\circ$, $m_H = 1.66 \cdot 10^{-24} \text{г}$ і $r_{OH} = 0.96 \cdot 10^{-8} \text{см}$, знаходимо, що $\tau_0 \approx 0.5 \cdot 10^{-12} \text{с}$. Ці значення визначаються різними методами і наводяться в Таблиці 1. В першому стовпчику наведені позначення найбільш поширених потенціалів міжмолекулярної взаємодії у воді: В – [9], ВС – [10], SPC – [11], SPC/E – [12], TIP3P – [13], TIP3P – [14]. Відповідні значення ε_H і l_H було обчислено в роботах [12-14]. Крім того, в Таблиці 1.1 наведено значення вказаних параметрів водневого зв'язку, отриманих спектроскопічними методами [13,15], та методами

молекулярної динаміки [14,15,16].

Таблиця 1.1.

Чисельні значення ε_H , l_H і τ_H

<i>From the sources</i>	$l_H/(10^{-8} \text{ cm})$	$\varepsilon_H/k_B T_w$	τ_H/τ_0
B	2.96	-8.5	
BC	2.89	-9.65	
SPC	2.72	-12.49	
SPC/E	2.72	-12.49	
TIPS	2.7	-12.66	
TIP3P	2.69	-12.90	
[p1] Ice base	2.76	-12.38	
[p2] dimer base	2.976		
[p1] liquid water	2.81	-13.27	2
[T6-T8, 280 K]		-10.08	27
[T6-T8, 310K]		-9.76	15

Розглянемо бінарні зіткнення двох молекул води. Орієнтація молекули визначається кутами Ейлера, які задають орієнтацію осей власної системи координат молекули води. Центр власної системи координат розміщений в центрі Оксигену, а осі спрямуємо вздовж головних осей моменту інерції молекули води, або її тензора поляризованості (Рис. 1.9).

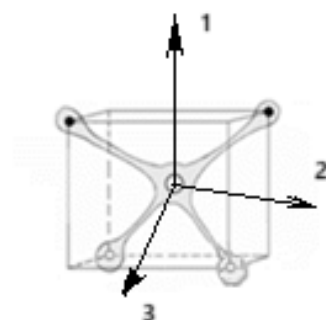


Рис. 1.9. Орієнтація власних векторів тензора інерції молекули води.

Серед бінарних зіткнень необхідно виділити ті, що призводять до виникнення водневого зв'язку, і ті, що не сприяють виникненню водневого зв'язку. Виникнення водневого зв'язку виникає тільки за певної взаємної орієнтації власних векторів. Для опису процесу зіткнення молекул води введемо вектор відносної швидкості $\vec{v}$ та розкладемо його на складову, напрямлену вздовж лінії, яка з'єднує центри обох молекул (повздовжня складова $\vec{v}_z$), та перпендикулярні складові $\vec{v}_x$ та $\vec{v}_y$ (Рис. 1.10).

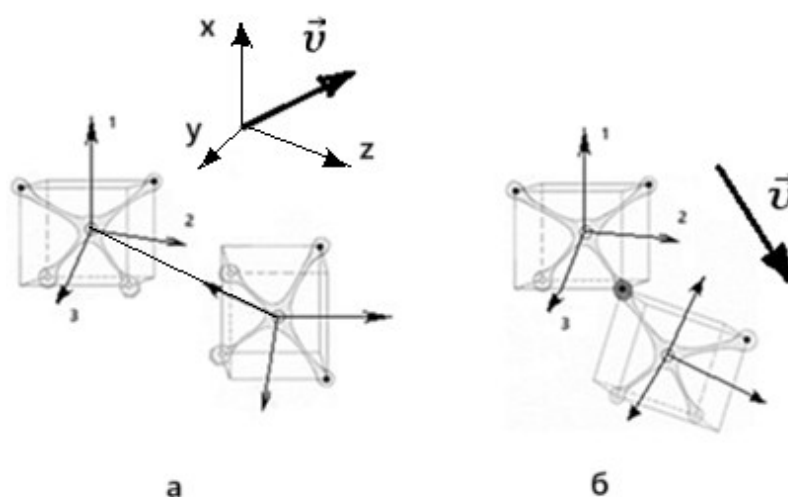


Рис. 1.10. Орієнтація власних векторів молекул води, за якої виникнення водневого зв'язку не відбувається (а), та за якої водневий зв'язок можливий (б).

За довільної взаємної орієнтації власних векторів та довільного напрямку відносної швидкості $\vec{v}$ коли перекриття іону водню та електронної оболонки не відбувається, при $r < 2r_w$ між молекулами переважають сили електростатичного відштовхування. Водневий зв'язок між молекулами виникає за такої взаємної орієнтації, що іон водню опиняється на одній лінії між Оксигенами молекул води, як показано на Рис. 1.10(б).

За кімнатної температури відбуваються коливання водневого зв'язку в поперечному та повздовжньому напрямку (Рис.1.11).

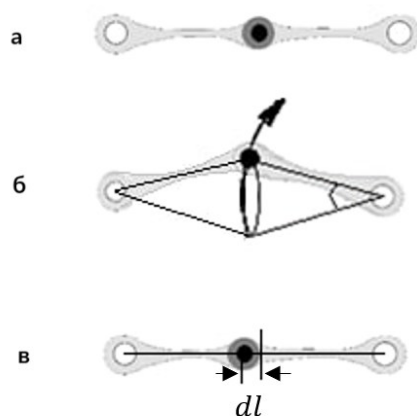


Рис. 1.11. Коливання водневого зв'язку: рівноважна конфігурація (а); поперечне (б) і повздовжнє коливання (в).

Утворення водневих зв'язків є причиною специфічного характеру теплового руху молекул води.

1.2.4. Характер теплового руху молекул у воді

Утворення водневих зв'язків у воді обумовлює деякі особливості теплового руху молекул. Тривалість існування водневих зв'язків залежить від температури. В інтервалі температур $T < T_H$ енергія теплового руху молекул води є меншою за енергію водневого зв'язку, тому на даному інтервалі температур сітка водневих зв'язків є відносно довготривалою. За температур $T > T_H$ енергія теплового руху молекул води має той самий порядок, що і енергія водневого зв'язку, тому сітка водневих зв'язків виникає на більш короткий час.

Однією з найбільш важливих характеристик теплового руху молекул води є час осілого життя τ_0 . Часом осілого життя називають середній час знаходження молекули в певному місці. Кристалоподібним називають такий характер теплового руху молекул води, коли виконується умова:

$$\tau_0 \gg \tau_1$$

де $\tau_1 = \frac{a}{v}$ - час, протягом якого молекула переміщується в інше положення, a – середня відстань між молекулами, v – середня швидкість теплового руху молекул води. При $\tau_0 \cong \tau_1$ характер теплового руху молекул води подібний до теплового руху в рідкому аргоні та інших атомарних рідинах. На Рис. 1.12

представлено залежність координати молекули води від часу, що відповідає кристалоподібному стану води (Рис. 1.12а) та аргонподібному (Рис. 1.12б).

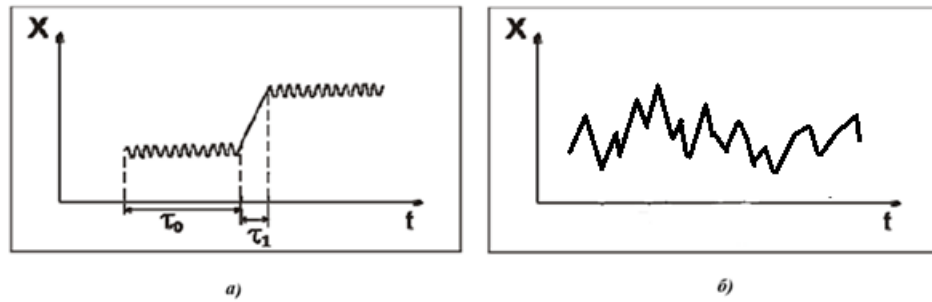


Рис. 1.12. Залежність координати молекули води від часу: а) на інтервалі температур $T < T_H$, б) при $T > T_H$.

Згідно результатам квазіпружного розсіяння теплових нейтронів, описаних у роботах [6-9], температурна залежність відносної величини $\tilde{\tau} = \tau_0/\tau_{osc}$, де τ_{osc} — період осциляцій молекул води в одному положенні, представлена на Рис. 1.13.

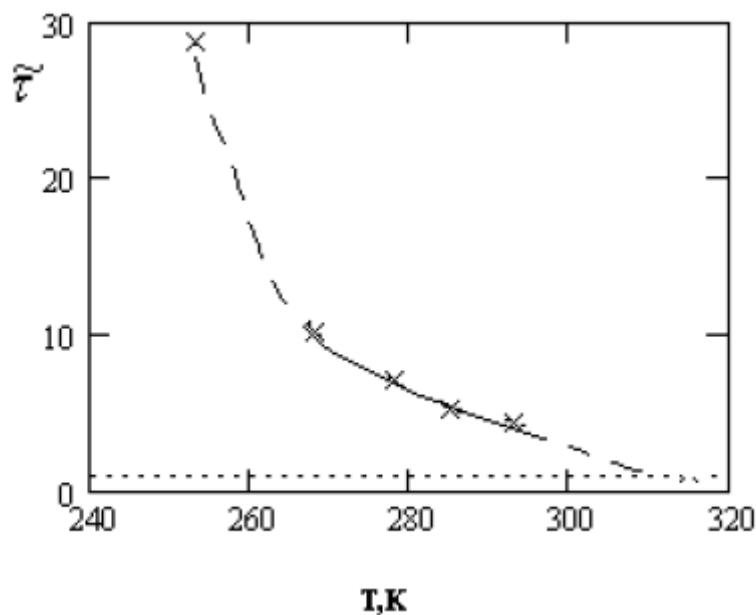


Рис. 1.13. Температурна залежність безрозмірного часу осілого життя $\tilde{\tau}(T)$.

З Рис. 1.13. видно, що $\tilde{\tau}$ має порядок одиниці при наближенні до температури $T_H=315\text{ K}$ (42°C). Можна зробити висновок, що коливальний характер теплового руху молекул води, що супроводжується короткочасним переміщенням

молекули в інше положення (див. Рис. 1.12а), при досягненні температури T_H , коли $\tau_0 \approx \tau_1$, перестає існувати і величина τ_0 втрачає зміст – характер теплового руху молекул стає хаотичним (див. Рис. 1.12б).

Друга важлива характеристика характеру теплового руху молекул води, яка характеризує її обертальний рух – час дипольної релаксації τ_d , була отримана з експериментальних досліджень в роботах [15-17]. Часом дипольної релаксації називають проміжок часу, за який дипольні молекули переходять із впорядкованого стану у невпорядкований. На Рис. 1.14. представлено приведені значення $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t)/\tau_r$ як функцію безрозмірної температури $t = T/T_c$, де $\tau_r = \frac{2\pi}{\omega}$ – період обертання молекули води, $\omega = \sqrt{\frac{kT}{I}}$ – середня кутова швидкість теплового руху молекул води, $I = ma^2$ – момент інерції молекули води, a – довжина зв'язку О-Н в молекулі води, T_c – критична температура води.

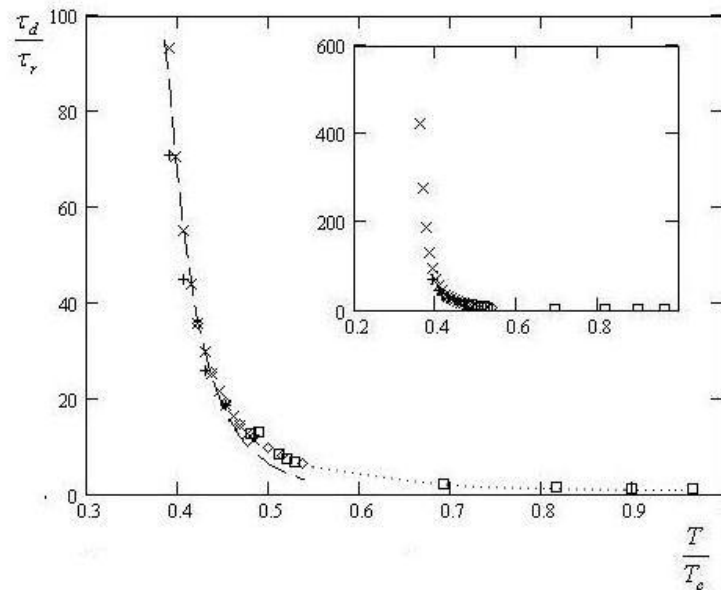


Рис. 1.14. Залежність безрозмірного часу дипольної релаксації $\tilde{\tau}_d(t) = \tau_d(t)/\tau_r$ від безрозмірної температури $t = T/T_c$, де τ_d взято з робіт: плюсики – із [2], $\square$ – із [18], $\times$ – із [19], $\diamond$ – із [20]. Крапками представлені інтерполяційні значення.

З рисунку видно, що за температури $t < 0.6$ час дипольної релаксації є більшим

за період обертання молекули води. Даному інтервалу температур відповідає кристалоподібний стан води. При $t > 0.6$, що відповідає температурі $T = 309^\circ\text{C}$, близькій до температури динамічного фазового переходу $T_H \approx 315^\circ\text{C}$, час дипольної релаксації стає рівним періоду обертання молекули.

Порівняємо отримані залежності $\tilde{\tau}(T)$ та $\tilde{\tau}_d(T)$. З рис 1.13 і 1.14 видно, що дані залежності мають подібний характер – експоненційне зменшення та досягнення величини порядку одиниці при досягненні $T_H = 315 \pm 2^\circ\text{C}$.

Таким чином, дослідження обертального руху молекул води призводить до підтвердження всіх тих висновків, які були зроблені при дослідженні поступального руху методами нейтронної спектроскопії. Про зміну характеру теплового руху молекул води також свідчать результати вимірювання кінематичної зсувної в'язкості та ентропії води як функції температури, представлені у роботах [4].

Важливе значення для опису поведінки водно-білкових систем мають процеси кооперативної взаємодії між молекулами води та білковими макромолекулами. У разі збільшення концентрації білка або зміни температурного режиму в системі можуть виникати критичні явища, пов'язані з перебудовою сітки водневих зв'язків і зміною електрокінетичних характеристик розчину. Поблизу критичної точки спостерігається зростання ролі теплових флуктуацій, що впливає на стабільність гідратних оболонок та рухливість протонів у розчині. Одним із можливих механізмів структурної самоорганізації є досягнення порогу перколяції, при якому формується просторово зв'язана система взаємодіючих кластерів. Для аналізу таких процесів можуть застосовуватись методи динамічного розсіяння світла, а також підходи кінетичного моделювання біохімічних реакцій.

1.3 Будова і властивості сироваткового альбуміну людини

Важливою задачею є дослідження водно-білкових розчинів. В даній роботі особливу увагу буде приділено дослідженню електрофізичних властивостей розчинів людського сироваткового альбуміну (ЛСА). Людський сироватковий

альбумін – це глобулярний протеїн, що є однією з головних складових плазми крові людини [21].

В таблиці 1.2 представлено основні групи білків, які входять до складу плазми крові людини.

Таблиця 1.2.

Основні групи білків плазми крові

Основні групи білків	Назва	ρ , г / л	M_i , кДа	$\langle M_i \rangle$, кДа	r_i , 10^{-7} см	$\langle r_i \rangle$, см	$\langle v \rangle$, 10^{-19} см ³	$\langle n \rangle$, 10^{17} см ⁻³	ϕ_i , %
альбуміни	Альбумін	38-50	66	66	3.51	4	2.5	5	12
α_1 -глобул.	α_1 - кислий глікопротеїд	2.55	44	47.5	3.64	3.7	2.2	0.32	0.68
	α_1 -антитрипсин		51		3.81				
α_2 -глобул.	церулоплазмін	5.1	135	420	4.56	8	21.4	0.073	1.56
	гаптоглобін		100-900		4.7-25				
	α_2 -макроглобулін		725		9.22				
β -глобул.	трансферрин	6.8	76	76	76	3.7	2.2	0.54	1.16
γ -глобул.	IgG	17	150	200	5.29	6.2	10	0.52	5.18
	IgA		162		6.5				
	IgM		950		12.65				
фібриноген	фібриноген	2-4	350	350	10.7	10.7	50	0.068	3.4

Альбумін становить більшу частину (63–65 мас.%) від усіх протеїнів плазми крові [1]. Решту складають глобуліни (36,8 мас.%) та фібриноген (0,4 мас.%). Крім того у плазмі крові присутні ліпіди, жирні кислоти, холестерин тощо. Серед неорганічних речовин до складу плазми крові входять солі: хлориди натрію, калію, магнію та інші, – їх загальна кількість становить близько 10 г/л. Альбумін є головним протеїном, відповідальним за кілька важливих функцій крові:

транспортну, регуляторну та накопичувальну [2]. Згідно з [1], сироватковий альбумін людини – це глобулярний білок, який складається із послідовності 585 амінокислот в одному поліпептидному ланцюзі довжиною 350 °А; формує вторинну (альфа-спіралі), третинну та четвертинну структуру – складається з трьох доменів, у кожному домені виділяють два субдомени. Вторинна структура молекули зумовлена формуванням водневих зв'язків між окремими частинами ланцюга. Третинна та четвертинна структури зумовлені наявністю водневих зв'язків, дисперсійною та електростатичною взаємодією між окремими частинами молекули. У конденсованому стані макромолекула має неправильну серцевидну форму, що можна усереднено представити у вигляді трикутної призми розмірами $80 \times 80 \times 80 \times 30$ °А (див. Рис.1.15).

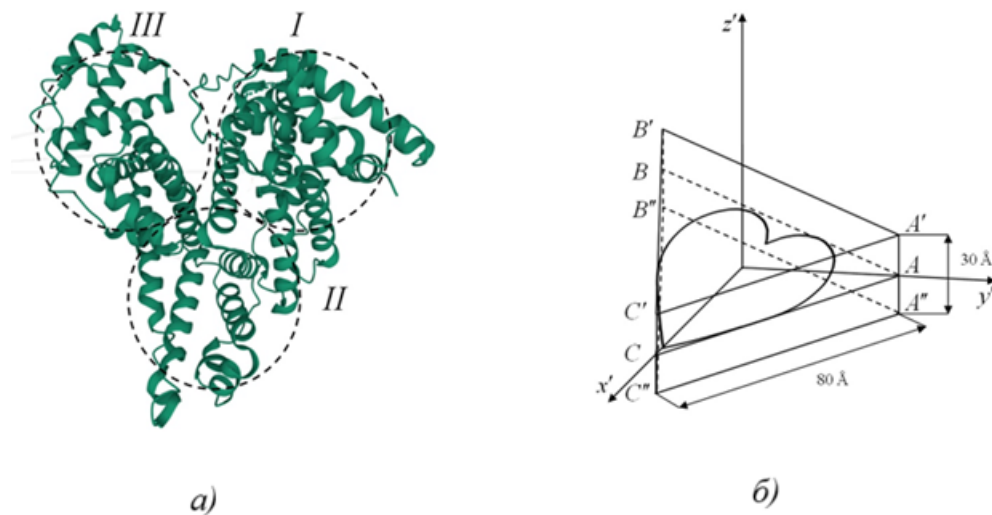


Рис.1.15. Молекула САЛ (а), та середнення форми молекули до трикутної призми (б).

Альбумін характеризується доброю розчинністю у воді та водно-сольових розчинах. Конформація альбуміну суттєво залежить від кислотності середовища, оскільки зміна рН впливає на ступінь іонізації амінокислотних залишків білкової молекули та характер внутрішньомолекулярних взаємодій. За фізіологічних значень рН альбумін перебуває переважно у нативній N-конформації, що характеризується компактною глобулярною структурою та високою

стабільністю. При зниженні рН відбувається протонування функціональних груп амінокислот, послаблення електростатичних взаємодій і перебудова системи водневих зв'язків, унаслідок чого білок переходить у так звану F-конформацію (fast form), а за ще більш кислих значень рН — в розгорнуту E-конформацію (expanded form).

За лужних значень рН також спостерігаються конформаційні зміни альбуміну, пов'язані з депротонуванням функціональних груп та зміною поверхневого заряду молекули. Це може призводити до часткового розкриття білкової глобули, зміни гідратації та збільшення доступності окремих ділянок молекули для взаємодії з іонами й молекулами розчинника. Такі структурні перебудови впливають на фізико-хімічні властивості розчину, зокрема на кислотно-основну рівновагу, електрокінетичні характеристики та особливості міжмолекулярної взаємодії у водному середовищі.

1.4 Електрокінетичні явища у водно-білкових розчинах

Відомо [22], що для водно-білкових розчинів спостерігається таке явище, як електрофорез — рух частинок дисперсної фази під дією зовнішнього електричного поля, що вказує на набування молекулами білків заряду у розчині (Рис.1.16).

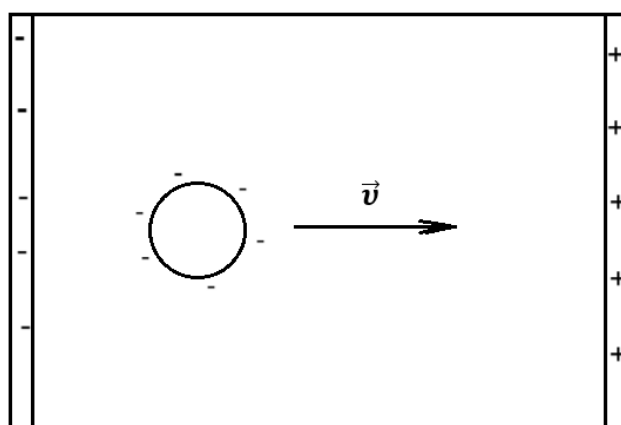


Рис.1. 16. Явище електрофорезу

При знаходженні макромолекул альбуміну у водно-сольовому розчині,

відбувається взаємодія бічних амінокислотних залишків з водним оточенням. Відомо [23], що такі амінокислоти, як глутамінова та аспаргінова, набувають негативного заряду у розчині (див. Рис.1.17).

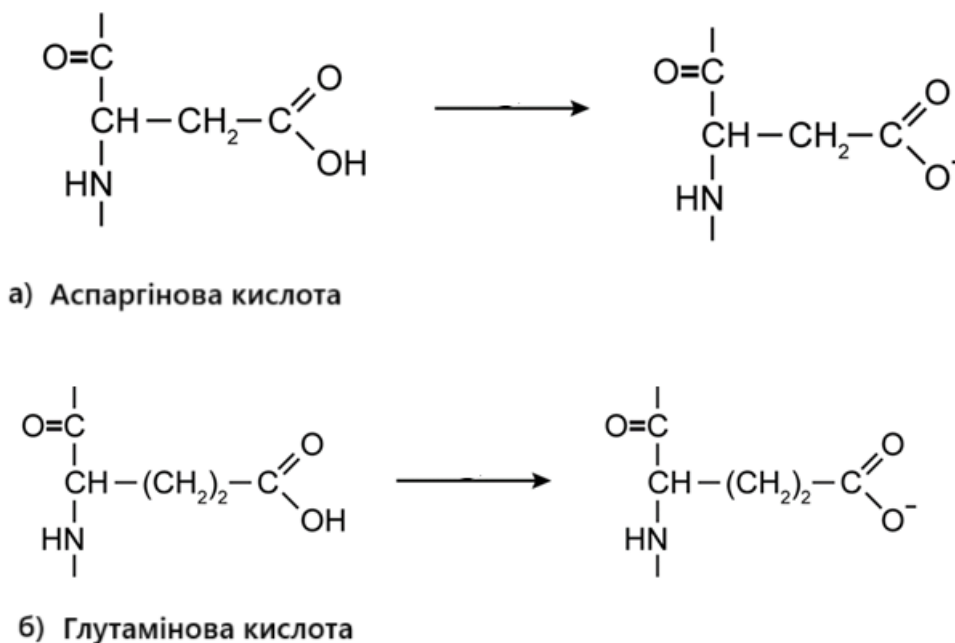
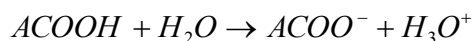


Рис. 1.17. Дисоціація а) аспаргінової та б) глутамінової кислоти

Процес відщеплення іонів водню від карбоксильних груп в молекулі альбуміну відбувається через значну величину діелектричної проникності води та як наслідок, значного послаблення енергії зв'язку О-Н в карбоксильній групі. Даний процес можна представити схематично:



В той же час такі амінокислоти, як гістідін, лізін та аргінін, набувають позитивного заряду в розчині. В останньому випадку відбувається приєднання іону водню із розчину до атома Нітрогену (див. Рис. 18а, 18в) або до аміногрупи в складі молекули (Рис. 18б).

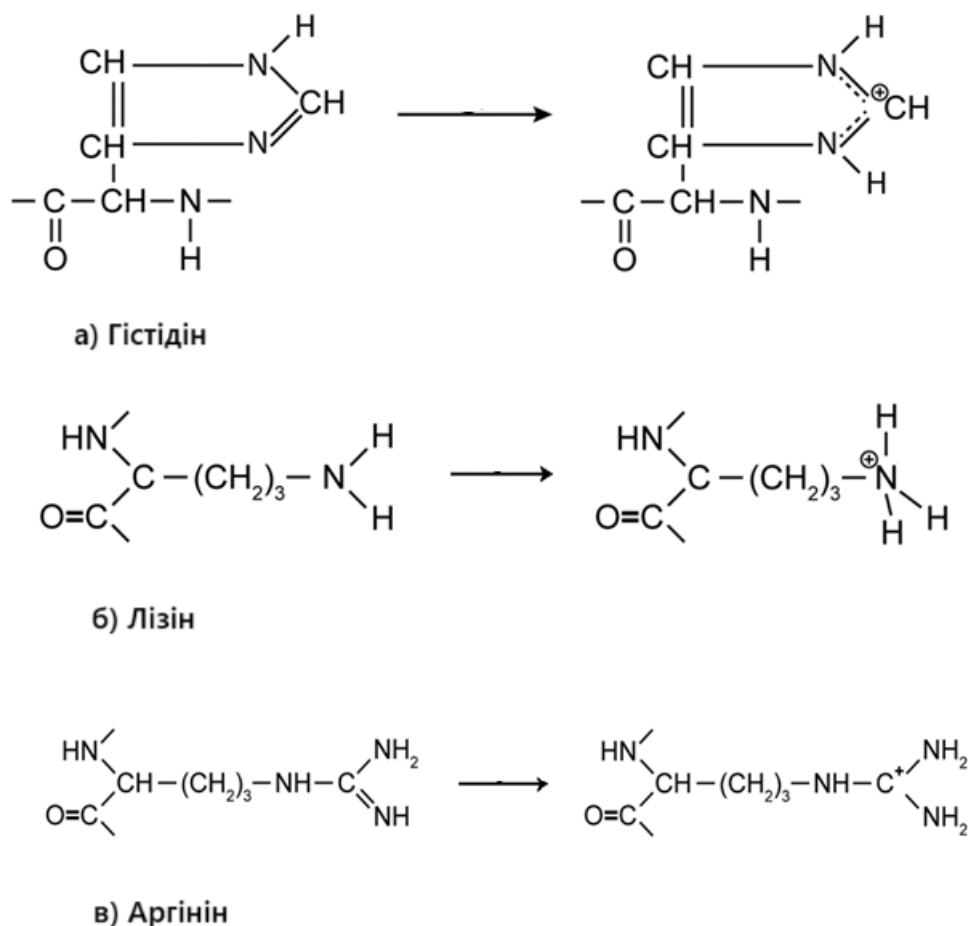
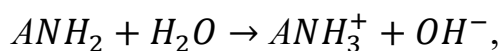
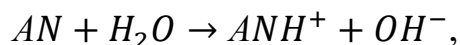


Рис.1.18. Приєднання іону водню до а) гістидіну, б) лізіну, в) аргініну.

Процес приєднання іону водню аміногрупою обумовлений великим значенням дипольного моменту аміногрупи (її полярністю), негативний заряд в аміногрупі локалізований біля атома нітрогену. Іони водню із розчину взаємодіють із атомами нітрогену. Описаний процес можна представити у вигляді схеми:



або у більш загальному вигляді:



тут A - молекула альбуміну.

Отже, заряд на поверхні альбуміну залежить від двох процесів: відщеплення іонів водню від карбоксильних груп на поверхні молекули та приєднання іонів водню аміногрупами вищевказаних амінокислот. В той же час, заряджена

макромолекула альбуміну електростатично взаємодіє з оточуючими іонами в розчині.

Як наслідок, навколо макромолекули альбуміну формується подвійний електричний шар (ПЕШ). Згідно [24], ПЕШ умовно можна поділити на дві частини: шар, іонів, який прилягає до поверхні дисперсної частинки та рухається разом із нею як одне ціле (шар Штерна) та дифузний шар (Рис. 1.19).

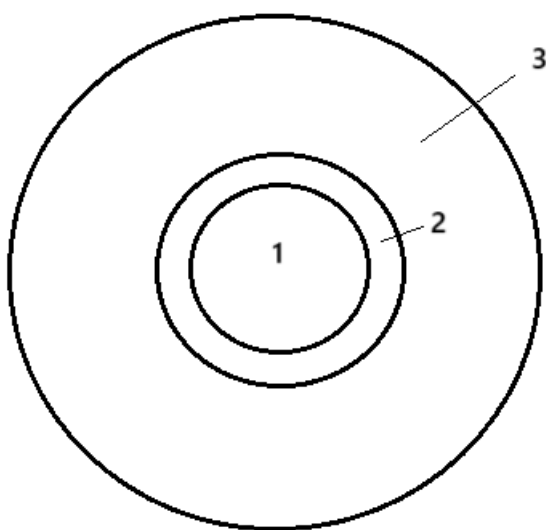


Рис. 1.19. Будова подвійного електричного шару: 1 – дисперсна частинка, 2 – шар Штерна, 3 – дифузний шар

Важливою електрофізичною характеристикою альбуміну та інших білків є дзета-потенціал. Дзета-потенціалом ζ називають різницю потенціалів в точці на границі шару Штерна та на нескінченно великій відстані від дисперсної частинки:

$$\zeta = \varphi(r_{sh}) - \varphi(r \rightarrow \infty)$$

Значенням дзета-потенціалу визначається стійкість водно-білкових розчинів до агрегації. Так, згідно [25], розчини альбуміну є стійкими до агрегації за умови $|\zeta| \geq 30$ мВ.

Для визначення дзета-потенціалу виконується вимірювання електрофоретичної рухливості частинок μ . В загальному випадку для довільної товщини подвійного електричного шару дзета-потенціал може бути отриманий

із формули Генрі [26]:

$$\zeta = \frac{3\mu\eta}{2\varepsilon F(\kappa r)},$$

тут де $\mu = \frac{v}{E}$, v – швидкість, яку набуває дисперсна частинка у розчині під дією зовнішнього електричного поля напруженістю E , η – динамічна в'язкість розчину, ε – діелектрична проникність. κ – обернений радіус Дебая, r – радіус дисперсної частинки, $F(\kappa r)$ – безрозмірний коригуючий множник (функція Генрі), який залежить від товщини шару Штерна. Якщо товщина шару Штерна є набагато більшою за радіус частинки ($\kappa r \ll 1$), отримаємо $F(\kappa r) = 1$. В тому випадку, коли товщина шару Штерна набагато менша за радіус частинки ($\kappa r \gg 1$), $F(\kappa r) = 1.5$, отримаємо формулу Смолуховського:

$$\zeta = \frac{\mu\eta}{\varepsilon}.$$

Вимірювання електрофоретичної рухливості частинок виконується методом електрофоретичного розсіяння світла (Laser Doppler Electrophoresis), що базується на визначенні швидкості частинок із доплерівського зміщення спектральних ліній.

1.5. Дзета-потенціал водно-білкових розчинів

Показник рН водно-білкових розчинів має суттєвий вплив на їх електрофізичні властивості, зокрема на дзета-потенціал. У роботі [27] отримано залежність дзета-потенціалу фібриногену та людського сироваткового альбуміну від показника рН розчину за різних концентрацій натрій хлориду. Отримані залежності представлено на Рис. 1.20.

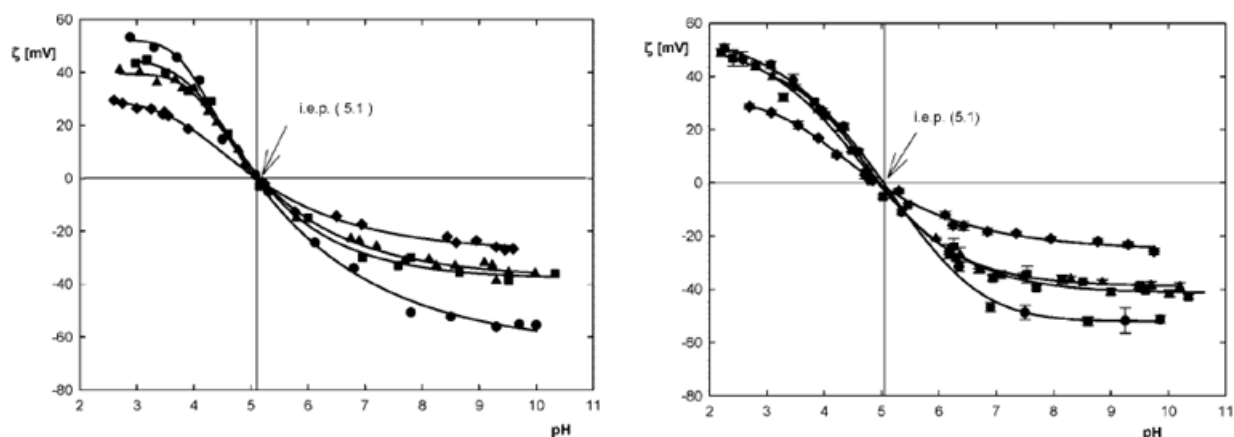


Рис.1.20. Експериментальна залежність дзета-потенціалу фібриногену (а) та людського сироваткового альбуміну (б) від водневого показника рН. Криві відповідають різним чисельним густинам солі натрій хлориду: 1 - $n_s^{(1)} = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 2 - $n_s^{(2)} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 3 - $n_s^{(3)} = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

З рисунку видно, що залежність дзета-потенціалу від показника рН є нелінійною. Важливою обставиною є наявність особливої точки, в якій дзета-потенціал альбуміну дорівнює нулю. Значення показника рН, за якого відбувається дане явище, називається ізоелектричною точкою pH_0 . Для альбуміну $\text{pH}_0 = 5.1$.

Цілісна картина формування дзета-потенціалу альбуміну та встановлення ізоелектричної точки досі відсутня. Невирішеним залишається питання про те, які фактори є визначальними у формуванні дзета-потенціалу розчину, як додавання солі або буферних розчинів впливає на дзета-потенціал та ізоелектричну точку.

У роботах [28-30] для опису протолітичних процесів та перерозподілу зарядів у біофізичних системах також застосовується підхід кінетичного моделювання біохімічних реакцій. У рамках цього підходу кислотно-основні рівноваги та зміни поверхневого заряду білкових макромолекул розглядаються як процеси з кінцевою швидкістю встановлення рівноваги. Такий формалізм дозволяє враховувати динамічний характер іонізаційних та гідратаційних процесів, які впливають на формування як показника рН, так і дзета-потенціалу. Хоча в даній роботі цей підхід безпосередньо не використовується, він є важливим для

інтерпретації складних нелінійних ефектів у водно-білкових системах.

1.6. Висновки розділу

У даному розділі розглянуто наступні питання:

- основні підходи до визначення водневого показника (pH), його термодинамічний і електрохімічний зміст, а також методи експериментального вимірювання. Особлива увага приділяється фізичному тлумаченню pH як характеристики концентрації іонів водню у водних розчинах, що є принципово важливим для аналізу як чистої води, так і складніших багатокомпонентних систем, зокрема фізіологічного розчину та розчинів білків.
- структура молекул води та виконано опис характеру теплового руху молекул води на всьому інтервалі існування рідкої води. Розглянуто особливості міжмолекулярної взаємодії у воді, зокрема роль водневих зв'язків, структурна неоднорідність води та вплив температурних флуктуацій на динаміку протонів. Це є необхідним для розуміння механізмів автоіонізації води, протонного переносу та, відповідно, фізичних основ формування водневого показника.
- Наведено основні відомості про будову і властивості молекули людського сировоткового альбуміну.
- електрокінетичні явища у водно-білкових розчинах, зокрема вплив заряджених білкових молекул на розподіл іонів та електричний потенціал у розчині. Показано, що електрокінетичні ефекти є суттєвими для розуміння зміни водневого показника в розчинах альбуміну та фізіологічному розчині, оскільки вони безпосередньо пов'язані з поверхневими зарядами, іонною атмосферою та кислотно-основними властивостями білків.

У цьому розділі викладено результати, отримані у публікаціях авторів [51].

Таким чином, наведений огляд літератури формує цілісну фізико-хімічну основу для дослідження водневого показника води, фізіологічного розчину та розчинів альбуміну з урахуванням як молекулярних, так і електрокінетичних механізмів. Існуючі теоретичні підходи не забезпечують узгодженого опису показника рН та дзета-потенціалу у водно-білкових системах. У більшості моделей недостатньо враховується вплив теплового руху молекул води та структурної неоднорідності білкових макромолекул. Кількісний зв'язок між кислотно-основним станом розчину та його електрокінетичними характеристиками, зокрема для систем на основі альбуміну, залишається недостатньо встановленим. Необхідним є створення теоретичної моделі водно-білкового розчину, що враховує тепловий рух молекул води та внутрішню структуру білкових макромолекул. Важливим є встановлення функціонального зв'язку між показником рН водних розчинів альбуміну та їх дзета-потенціалом.

РОЗДІЛ 2

ОЦІНКА ПОКАЗНИКА рН ВОДИ ТА ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

2.1. Оцінка показника рН чистої води

В даній роботі ми приймаємо, що наявність йонів водню у чистій воді обумовлена бінарними зіткненнями молекул. Рівняння дисоціації молекул води має наступний вигляд:



Оцінимо частку молекул, які мають енергію, достатню для дисоціації молекул води за кімнатної температури, застосовуючи розподіл Максвелла за відносними швидкостями молекул води:

$$\frac{\Delta n_D}{n} = \frac{\pi}{2} \left(\frac{m}{\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_{v_D}^{\infty} \exp \left(-\frac{mv^2}{4k_B T} \right) v^2 dv, \quad (2.2)$$

де n_D – кількість молекул води в одиниці об'єму, які мають швидкості, достатні для дисоціації при їх зіткненнях, n – кількість молекул води, m – маса молекули води, v – відносна швидкість молекул.

Виконуючи заміну $x = v \sqrt{\frac{m}{4k_B T}}$, побудуємо асимптотичний розклад інтегралу:

$$\frac{\Delta n_D}{n} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \int_Y^{\infty} \exp(-x^2) x^2 dx \quad (2.3)$$

де

$$Y = \sqrt{\frac{3T_D}{2T}},$$

$T_D = \frac{E_{dis}}{k_B}$ – енергія дисоціації в температурних одиницях.

Остаточно отримаємо розклад вигляду:

$$c_H^+ = \frac{dn_D}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} Y \exp(-Y^2) \left[1 + \frac{1}{2Y^2} - \frac{1}{4Y^4} + \frac{3}{8Y^6} + \dots \right]. \quad (2.4)$$

З виразу (2.4) видно, що перший доданок є домінуючим у внеску до величини концентрації. У зв'язку з цим у подальших розрахунках внесками вищих порядків малості можна знехтувати. Концентрація іонів водню (2.4) остаточно матиме вигляд:

$$c_H^+ \approx \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3T_D}{2T_r}} \exp\left(-\frac{3T_D}{2T_r}\right). \quad (2.5)$$

Тоді показник рН дорівнює:

$$pH = -\log\left(\frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{3T_D}{2T_r}} \exp\left(-\frac{3T_D}{2T_r}\right)\right). \quad (2.6)$$

Згідно [13], енергія дисоціації молекули води на іон H^+ та OH^- дорівнює $E_D = 117.8 \text{ ккал/моль}$ або $4.9 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль}$. Дійсно, енергія дисоціації дорівнює

роботі, яку необхідно виконати для того щоб відвести іон водню із молекули води на нескінченість:

$$E_D = \frac{q_{H^+}}{\varepsilon} \left(\frac{q_{O^{2-}}}{r_{O^{2-}}} + \frac{q_{H^+}}{r_{H^+}} \right), \quad (2.7)$$

де $q_{H^+}, q_{O^{2-}}$ – ефективні заряди атомів водню та кисню в молекулі води, $r_{O^{2-}}$, r_{H^+} – відстань атома водню до атомів кисню та водню, що знаходяться в одній молекулі води.

Оскільки енергія дисоціації зв'язку визначена для ізольованої молекули, у розрахунках слід врахувати її зменшення в середовищі шляхом введення діелектричної проникності. Енергія, необхідна для дисоціації молекули води на іони в середовищі, може бути визначена шляхом модифікації відповідного виразу з урахуванням ефекту діелектричного екранування $E_D \rightarrow \frac{E_D^{(I)}}{\varepsilon}$, де ε – діелектрична проникність води на частоті $\omega \sim \frac{1}{\tau}$, τ – час релаксації діелектричної проникності. Згідно [14], діелектрична проникність дорівнює:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_0}{1 + (\omega\tau_D)^2} \Big|_{\omega \sim \frac{1}{\tau}}, \quad (2.8)$$

де

$$\tau = \frac{l}{v} \approx 10^{-12} \text{ с},$$

За температури $T = 300 \text{ K}$ частота ω дорівнює:

$$\omega \approx 10^{12} \text{ с}^{-1}. \quad (2.9)$$

Діелектрична проникність при отриманій частоті дорівнює $\varepsilon \approx 20$, тому енергія дисоціації в розрахунку на одну молекулу дорівнює:

$$E_D \approx 10 kT_r \quad (2.10)$$

де T_r – кімнатна температура.

Отже, нехтуючи поляризаційними ефектами, отримаємо наступну оцінку концентрації іонів водню:

$$c_H^+ \approx 8.57 \cdot 10^{-8}. \quad (2.12)$$

Тоді показник рН при 25°C набуває наступного значення:

$$pH = -\log(c_H^+) \approx 7. \quad (2.13)$$

На Рис.2.1 представлено залежність показника рН чистої води від температури, отриману при використанні формули (2.6) та порівняння її з експериментом, згідно [18]:

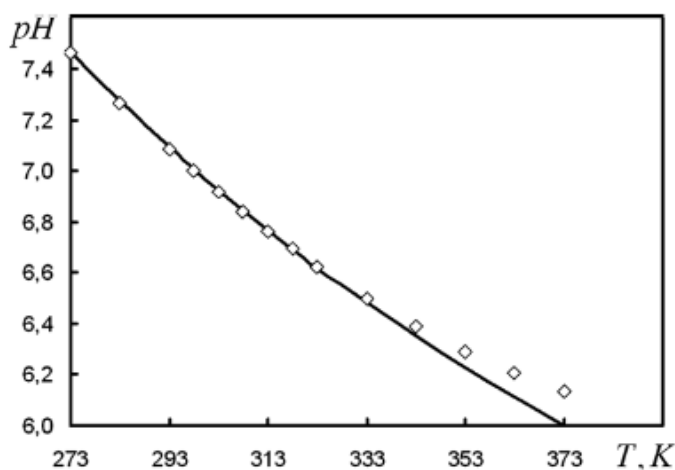


Рис.2.1. Температурна залежність показника рН чистої води, отримана з (2.6), ромби позначають експериментальні значення рН [29].

З Рис.2.1 видно, характер температурної залежності показника рН є лінійним у широкому інтервалі температур. Отримана нами оцінка узгоджується з експериментальними значеннями показника рН за кімнатної температури. Відхилення теоретичного значення від експерименту відбувається за $T > 330\text{ K}$ та є темою подальших досліджень.

2.2. Визначення показника рН води при розчиненні атмосферного вуглекислого газу

Показник рН води змінюється при внесенні до неї домішкових частинок. Одним із факторів, що впливають на значення рН, є розчинення у воді вуглекислого газу. Для оцінки показника рН водного розчину вуглекислого газу визначимо його рівноважну концентрацію в розчині, використовуючи умову рівності хімічних потенціалів вуглекислого газу в газовій фазі (атмосферному повітрі) та у водному розчині.

$$\mu_c^{(w)} = \mu_c^{(a)}. \quad (2.14)$$

Хімпотенціал атмосферного вуглекислого газу матиме дві складові, які відповідають поступальному та обертальному руху молекул вуглекислого газу:

$$\mu_c^{(a)} = \mu_{tr}^{(a)} + \mu_{rot}^{(a)}. \quad (2.15)$$

Внесок поступального руху молекул вуглекислого газу визначається наступним виразом:

$$\mu_{tr}^{(a)}(T, p) = \varepsilon_0 - T \left[1 - \ln(p_c/p_0) - \frac{5}{2} \ln(T/T_0) \right], \quad (2.16)$$

де застосовано наступні позначення:

$$p_0 = T_0/v_{qu}(T_0), \quad v_{qu}(T_0) = \left(\frac{mT_0}{2\pi h^2} \right)^{3/2}, \quad (2.17)$$

а T_0 природно взяти у вигляді: $T_0 = \varepsilon_0$, ε_0 – енергія основного стану молекули; величина $p_c = c_c p_a$ – парціальний тиск вуглекислого газу над розчином, m , c_c , p_a – маса молекули вуглекислого газу, концентрація його в повітрі та атмосферний тиск, відповідно.

Внесок у хімпотенціал, пов'язаний із обертальним рухом молекул води визначається із співвідношень

$$F_{rot} = -NT \ln Z_{rot} = -NT \ln \frac{2IT}{h^2}, \quad (2.18)$$

$$\mu_{rot}^{(a)} = \frac{(F_{rot} - V \frac{\partial F_{rot}}{\partial V})}{N} = -T \ln \frac{2IT}{h^2}, \quad (2.19)$$

де $I = \sum_i m_i r_i^2$ – момент інерції молекули вуглекислого газу; F, Z – вільна енергія, та статистичний інтеграл за стандартними позначеннями. Внесок обертального руху є нехтовно малим, тому надалі будемо брати до уваги тільки внесок поступального руху молекул вуглекислого газу.

Хімпотенціал вуглекислого газу $\mu_c^{(w)}$ у водному розчині представимо у вигляді суми ідеальної частини та внеску міжчастинкової взаємодії

$$\mu_c^{(w)} = \mu_{tr}^{(w)} + \mu_{rot}^{(w)} + \mu_{int}^{(w)} \quad (2.20)$$

Ідеальна складова хімпотенціалу вуглекислого газу в розчині, аналогічно

$$\mu_{tr}^{(w)}(T, p) = \varepsilon_0 - T \left[1 - \ln(p_{cs}/p_0) - \frac{5}{2} \ln(T/T_0) \right], \quad (2.21)$$

тут $p_{cs} = c_{cs} p_s$ – парціальний тиск вуглекислого газу у розчині, p_s – тиск у

розчині, $c_{CS} = \frac{N_C}{N_w + N_C}$ – концентрація вуглекислого газу в розчині, N_C, N_w – кількості молекул вуглекислого газу та води, відповідно. Внеском обертового руху у хімпотенціал знехтуємо.

Складову хімпотенціалу вуглекислого газу у розчині, пов'язану із взаємодією, знайдемо, опираючись на зв'язок хімпотенціалу розчину з його термодинамічними потенціалами

$$\mu_{\text{int}} = \frac{\Phi_{\text{int}}}{N_C}, \quad (2.22)$$

$$\Phi_{\text{int}} = F_{\text{int}} - \frac{\partial F_{\text{int}}}{\partial V} V, \quad (2.23)$$

$$F_{\text{int}} = -N_C T \ln Z_{\text{int}}, \quad (2.24)$$

тут Φ, F, Z – потенціал Гіббса, вільна енергія, та статистичний інтеграл за стандартними позначеннями.

Статистичний інтеграл традиційно представимо у вигляді розкладу

$$Z_{\text{int}} = Z_{\text{id}} \left[1 - \frac{N_C(N_w - 1)}{V} B_{\text{int}}(T) + \dots \right], \quad (2.25)$$

де величина

$$B_{\text{int}}(T) = 2\pi \int_0^{\infty} R^2 \left[1 - e^{-\beta U_{wc}(R)} \right] dR \quad (2.26)$$

- другий віріальний коефіцієнт; $U_{wc}(R)$ - усереднений потенціал взаємодії молекули води та вуглекислого газу.

Для знаходження другого віріального коефіцієнта доцільно розбити інтеграл в (2.26) на дві частини:

$$B_{\text{int}}(T) = 2\pi \int_0^{r_w + r_c} R^2 [1 - \exp(-\beta U_{wc})] dR + 2\pi \int_{r_w + r_c}^{\infty} R^2 [1 - \exp(-\beta U_{wc})] dR \quad (2.27)$$

Тоді другий віріальний коефіцієнт може бути представлений у вигляді:

$$B_{\text{int}}(T) = b_{wc} - \frac{a_{wc}}{T}, \quad (2.28)$$

де прийнято наступні позначення:

$$a_{wc} = 2\pi \int_{r_w+r_c}^{\infty} U_{wc}(R) R^2 dR, \quad (2.29)$$

$$b_{wc} = \frac{2\pi(r_w+r_c)^3}{3}. \quad (2.30)$$

Константа b_{wc} визначається об'ємами обох молекул та виникає внаслідок відштовхування молекул при зближенні на відстань, рівну сумі їх радіусів. Величина a_{wc} залежить від потенціалу взаємодії двох молекул та відстані між ними. Дана величина виникає у системі внаслідок взаємного притягання молекул.

2.3 Мікроскопічний та усереднений потенціали взаємодії молекул

води з молекулами вуглекислого газу

Оскільки розчин є розбавленим, то взаємодією молекул вуглекислого газу між собою ми знехтуємо, вважаючи, що зближення двох молекул вуглекислого газу відбувається не часто. Тому обмежимося розглядом лише потенціалу взаємодії молекули вуглекислого газу та води. Явний вираз для усередненого потенціалу взаємодії молекули води з молекулою вуглекислого газу знаходиться з рівняння

$$\exp(-\beta U_{wc}) = \oint_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \exp(-\beta \Phi_{wc}), \quad (2.31)$$

де

$$d\Omega_1 = \sin \theta_1^2 d\theta_1 d\varphi_1,$$

$$d\Omega_2 = \sin \theta_2^2 d\theta_2 d\varphi_2$$

- елементи тілесних кутів, які відповідають орієнтаціям молекул води та вуглекислого газу, відповідно. Функція $\Phi_{wc}(r, \Omega_1, \Omega_2)$ у показнику експоненти - потенціальна енергія взаємодії молекули води з вуглекислим газом. Вона визначається взаємодією мультипольних моментів молекул води та вуглекислого газу:

$$\Phi_{WC}(r, \Omega_1, \Omega_2) = \sum Q_{\alpha\beta}^{(C)} \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} \Psi^{(w)}(\vec{R}) + \dots, \quad (2.32)$$

де функція

$$\Psi^{(w)}(\vec{R}) = \frac{D_\alpha^{(w)} m_\alpha}{R^2} + \frac{1}{2} \frac{Q_{\alpha\beta}^{(w)}}{R^3} (3m_\alpha m_\beta - \delta_{\alpha\beta}) + \dots \quad (2.33)$$

- потенціал, створюваний мультиполями молекули води; тут $m_\alpha = \frac{R_\alpha}{R}$, де R_α - компоненти радіус-вектора, який з'єднує центри молекул води та вуглекислого газу; $D_\alpha^{(w)} = D_w e_\alpha$, де D_w - модуль дипольного моменту молекули води, e_α - α -компонента одиничного орту, який задає напрямок вектора дипольного моменту молекули води. Величина $Q_{\alpha\beta}^{(C)} = \sum_{i=1}^3 q_i x_\alpha^{(i)} x_\beta^{(i)}$ - тензор квадрупольного моменту молекули вуглекислого газу; $x_\alpha^{(i)}$ - α -компонента радіус-вектора i -го атома, i нумерує атоми оксигену ($i=1,2$) і атом вуглецю ($i=3$). Вибираючи положення атома вуглецю в центрі молекули, ми можемо написати:

$$Q_{\alpha\beta}^{(C)} = Q_0 n_\alpha n_\beta, \quad Q_0 = 2q_0 l^2. \quad (2.34)$$

Тут q_0 - ефективний заряд атома оксигену. Крім того, враховується, що $x_\alpha^{(O)} = l \cdot n_\alpha$ (див. Рис. 2.2)

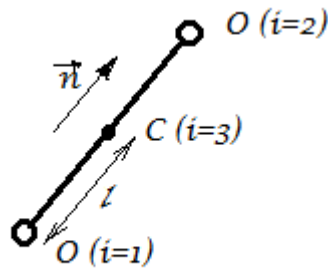


Рис.2.2. Задання одиничного вектора вздовж молекули вуглекислого газу

Потенціальну енергію взаємодії молекули води з вуглекислим газом доцільно представити у вигляді суми мультипольних моментів:

$$\Phi_{WC} = W_{QQ} + W_{Q\bar{D}} + W_{QQ_{\alpha\beta}} + W_{\bar{D}\bar{D}} + W_{DQ_{\alpha\beta}} + \dots, \quad (2.35)$$

тут величини $W_{QQ}, W_{Q\bar{D}}, W_{QQ_{\alpha\beta}}, W_{\bar{D}\bar{D}}$ та $W_{DQ_{\alpha\beta}}$ відповідають енергії взаємодії заряд-

заряд, диполь-заряд, квадруполь-заряд, диполь-диполь та диполь-квадруполь, відповідно.

Візьмемо до уваги, що молекули води та вуглекислого газу електронейтральні, а дипольний момент вуглекислого газу дорівнює нулю. Тоді енергія взаємодії молекул води та вуглекислого газу буде визначатися диполь-квадрупольною, квадруполь-квадрупольною взаємодією тощо:

$$\Phi_{WC} = W_{DQ_{\alpha\beta}} + W_{Q_{\alpha\beta}Q_{\alpha\beta}} + \dots \quad (2.36)$$

Енергія диполь-квадрупольної взаємодії молекул води та вуглекислого газу дорівнює

$$W_{DQ} = \frac{1}{2R^4} D_w e_\alpha Q_0 n_\beta n_\gamma [3(m_\alpha \delta_{\gamma\beta} + m_\beta \delta_{\alpha\gamma} + m_\gamma \delta_{\alpha\beta}) - 15m_\alpha m_\beta m_\gamma], \quad (2.37)$$

де функції $f_{\alpha\beta\gamma}(R)$ та $f_{\delta\epsilon\zeta}(R)$ визначаються наступними виразами

$$\begin{aligned} f_{\alpha\beta\gamma}(R) &= 3(m_\alpha \delta_{\gamma\beta} + m_\beta \delta_{\alpha\gamma} + m_\gamma \delta_{\alpha\beta}) - 15m_\alpha m_\beta m_\gamma, \\ f_{\delta\epsilon\zeta}(R) &= 3(m_\delta \delta_{\epsilon\zeta} + m_\epsilon \delta_{\delta\zeta} + m_\zeta \delta_{\delta\epsilon}) - 15m_\delta m_\epsilon m_\zeta. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Оскільки потенціал взаємодії молекул води з молекулою вуглекислого газу значно менший за енергію теплового руху, розкладемо експоненту (2.3.1) в ряд:

$$\exp(-\beta U_{WC}) = \oint_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} \left(1 - \beta \Phi_{WC} + \frac{1}{2} \beta^2 \Phi_{WC}^2 + \dots \right). \quad (2.39)$$

Після інтегрування правої частини по кутовим змінним, отримаємо

$$\exp(-\beta U_{WC}) \approx 1 - \beta U_{WC} + \dots = \left(1 + \frac{1}{2} \beta^2 \langle \Phi_{WC}^2 \rangle + \dots \right). \quad (2.40)$$

Тоді усереднений потенціал взаємодії молекули води з вуглекислим газом набуває вигляду:

$$U_{WC} = -\frac{1}{2}\beta \langle \Phi_{WC}^2 \rangle. \quad (2.41)$$

Величина $\langle \Phi_{WC}^2 \rangle$ визначається потенціалом диполь-квадрупольної взаємодії молекули води та вуглекислого газу

$$\langle \Phi_{WC}^2 \rangle \approx \langle W_{DQ}^2 \rangle \quad (2.42)$$

За визначенням, статистичне усереднення по кутовим змінним визначається у наступний спосіб:

$$\langle W_{WC}^2 \rangle = \oint_{\Omega_1=4\pi} \frac{d\Omega_1}{4\pi} \oint_{\Omega_2=4\pi} \frac{d\Omega_2}{4\pi} W_{WC}^2. \quad (2.43)$$

Підносячи до квадрату (2.3.7), отримаємо

$$W_{DQ}^2 = \frac{1}{4R^8} D_w^2 e_\alpha e_\delta Q_0^2 n_\beta n_\gamma n_\varepsilon n_\zeta f_{\alpha\beta\gamma}(R) f_{\delta\varepsilon\zeta}(R) \quad (2.44)$$

За означенням, середні значення від добутоків ортів дорівнюють

$$\langle e_\alpha e_\delta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_1} e_\alpha e_\delta d\Omega_1 \quad (2.45)$$

та

$$\langle n_\beta n_\gamma n_\varepsilon n_\zeta \rangle = \frac{1}{4\pi} \int_{\Omega_2} n_\beta n_\gamma n_\varepsilon n_\zeta d\Omega_2. \quad (2.46)$$

Якщо простір є однорідним та ізотропним, то написані середні повинні зводитись до комбінацій від символів Кронекера, які мають ту ж саму перестановочну за індексами симетрію:

$$\langle e_\alpha e_\delta \rangle = \frac{1}{3} \delta_{\alpha\delta}, \quad (2.47)$$

$$\langle n_\beta n_\gamma n_\varepsilon n_\zeta \rangle = \frac{1}{15} (\delta_{\beta\gamma} \delta_{\varepsilon\zeta} + \delta_{\beta\varepsilon} \delta_{\gamma\zeta} + \delta_{\beta\zeta} \delta_{\gamma\varepsilon}). \quad (2.48)$$

Чисельні множники визначаються з умови рівності лівої та правої частин після виконання сумування за індексами. Зокрема, при сумуванні за індексами $\gamma = \beta$ і $\zeta = \varepsilon$ в лівій частині ми отримаємо одиницю. Та ж сама операція в правій частині призводить до 15. Як наслідок, чисельний нормувальний множник повинен дорівнювати 1/15.

Тоді після згортки тензорів (2.44) набуває наступного вигляду:

$$\langle \Phi_{wc}^2 \rangle = \frac{1}{R^8} D_w^2 Q_0^2, \quad (2.49)$$

отже, усереднений потенціал взаємодії молекул води та вуглекислого газу дорівнює:

$$U_{wc} = -\frac{1}{2R^8} \beta D_w^2 Q_0^2. \quad (2.50)$$

2.4 Розрахунок віріальних коефіцієнтів та хімпотінціалів молекул вуглекислого газу у воді

Неідеальний внесок у вільну енергію та потенціал Гіббса пов'язаний із другим віріальним коефіцієнтом наступним чином:

$$F_{\text{int}} = T \frac{N_w(N_c - 1)}{V} B_{\text{int}}(T), \quad (2.51)$$

Вільна енергія водного розчину вуглекислого газу, беручи до уваги (2.51), може бути представлена у вигляді суми двох складових

$$F = F_{\text{id}} + F_{\text{int}} \approx F_{\text{id}} + \frac{N_c N_w}{V} (T b_{wc} - a_{wc}), \quad (2.52)$$

де ідеальний внесок у вільну енергію визначається виразом

$$F_{\text{id}}(T, \nu) = N \varepsilon_0 - NT \left[1 + \ln(\nu / \nu_0(T_0)) + \frac{3}{2} \ln(T / T_0) \right], \quad (2.53)$$

тут

$$\nu_0(T_0) = \left(\frac{m T_0}{2\pi \hbar^2} \right)^{-3/2}. \quad (2.54)$$

Нехтуючи внутрішніми ступенями вільності молекули, покладемо $\varepsilon_0 \approx 0$ у (2.53), тоді вільна енергія (2.53) з врахуванням (2.52) дорівнює:

$$F = -N_w T \left(\ln V - \frac{N_c b}{V} \right) + N_w T (\ln N_w + \ln \nu_0(T_0) - 1) - \frac{3 N_w T}{2} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) - \frac{N_c N_w}{V} a_{wc} \quad (2.55)$$

Візьмемо до уваги, що виключений об'єм $N_c b_{wc}$ набагато менший за об'єм всього розчину, тому помічаємо, що

$$\ln(V - N_C b_{wC}) = \ln V + \ln\left(1 - \frac{N_C b_{wC}}{V}\right) \approx \ln V - \frac{N_C b_{wC}}{V}, \quad (2.56)$$

або

$$\ln V - \frac{N_C b_{wC}}{V} \approx \ln(V - N_C b_{wC}). \quad (2.57)$$

Після підстановки (2.56) у (2.53) вільна енергія розчину набуває вигляду:

$$F = F_{id} - N_w T \ln\left(1 - \frac{N_w b_{wC}}{V}\right) - \frac{N_C N_w}{V} a_{wC}. \quad (2.58)$$

Оскільки розчин є розбавленим, що означає нехтовно малу кількість молекул вуглекислого газу у порівнянні з кількістю молекул води, другий доданок у (2.4.8) є нехтовно малим, тоді вільна енергія наближено дорівнює:

$$F \approx F_{id} - \frac{N_C N_w}{V} a_{wC}, \quad (2.59)$$

Порівнюючи (2.59) з (2.55), робимо висновок, що другий віріальний коефіцієнт набуває наступного вигляду:

$$B_{int} \approx -\frac{a_{wC}}{T} \quad (2.60)$$

Знаючи внесок у вільну енергію, обумовлений взаємодією між молекулами, ми можемо знайти даний внесок у термодинамічний потенціал у наступний спосіб. Згідно з теоремою про малі добавки,

$$(\delta\Phi)_{T,P} \approx (\delta F)_{T,V} \quad (2.61)$$

- при фіксованій парі відповідних змінних термодинамічні потенціали зазнають однакових змін при включенні малого внеску, який описує взаємодію частинок, тому термодинамічний потенціал дорівнює:

$$\Phi_{int} \approx F_{int} = \frac{B_{int}(T) T N_w N_C}{V} = N_C n_w T B_{int}(T). \quad (2.62)$$

Тут $n_w = \frac{N_w}{V}$ – чисельна густина молекул води.

Отже, із (2.62) випливає, що складова хімпотенціалу розчину, яка враховує взаємодію молекул води з молекулами вуглекислого газу дорівнює:

$$\mu_{int} = n_w T B_{int}(T) = -n_w a_{wC}. \quad (2.63)$$

Застосуємо отриманий усереднений потенціал (2.50) та (2.46) для знаходження невідомої константи з рівняння (2.53):

$$a_{wc} = -\pi\beta D_w^2 Q_0^2 \int_{r_w+r_c}^{\infty} \frac{dR}{R^6} = -\frac{\pi\beta D_w^2 Q_0^2}{5(r_w+r_c)^5}. \quad (2.64)$$

Таким чином, отримаємо

$$a_{wc} = -\frac{\pi D_w^2 Q_0^2}{5T(r_w+r_c)^5} \quad (2.65)$$

Згідно (2.14), хімпотенціал вуглекислого газу в розчині, враховуючи (2.22) та (2.59) визначається виразом:

$$\mu_C^{(w)}(T, p) = \varepsilon_0 - T \left[1 - \ln(p_{cs} / p_0) - \frac{5}{2} \ln(T / T_0) \right] + n_w T B_{\text{int}}(T). \quad (2.66)$$

Тут $p_{cs} = c_{cs} p_s$, де $p_s \approx p_a$ – тиск у розчині наближено дорівнює атмосферному тиску.

2.5 Оцінка концентрації молекул вуглекислого газу в повітрі та воді

Після визначення хімічного потенціалу вуглекислого газу в повітрі та у водному середовищі знайдемо його рівноважну концентрацію у воді. Для цього використовується умова рівності хімічних потенціалів вуглекислого газу в газовій фазі та у водному розчині. Умова рівності хімпотенціалів (2.14) із врахуванням (2.2.7) та (2.66) набуває наступного вигляду:

$$\ln c_a - \ln c_{cs} = n_w B_{\text{int}}(T) \quad (2.67)$$

Таким чином, концентрація вуглекислого газу в розчині дорівнює:

$$c_{cs} = c_a \chi(T), \quad (2.68)$$

де

$$\chi(T) = \exp[-n_w B_{\text{int}}(T)] \quad (2.69)$$

Другий віріальний коефіцієнт у (2.69) знайдемо, використавши отримані співвідношення (2.60) та (2.65). Остаточно отримаємо:

$$B_{\text{int}}(T) = \frac{\pi D_w^2 Q_0^2}{5T^2(r_w+r_c)^5}. \quad (2.70)$$

Приймаючи концентрацію вуглекислого газу в атмосферному повітрі

рівною $c_a \approx 3 \cdot 10^{-4}$, а чисельну густину молекул води $n_w = \frac{1}{3} \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$. З формули (2.68) отримаємо $\chi(T) \approx 10^{-1.7}$. Скористаємось відомим зв'язком між основами натурального і десяткового логарифмів:

$$e = 10^{0.43} \quad (2.71)$$

Враховуючи (2.71), концентрація вуглекислого газу в розчині (2.68) дорівнює:

$$c_{cs} \approx 10^{-5.3}, \quad (2.72)$$

що на два порядки менше ніж концентрація вуглекислого газу у повітрі та приблизно на два порядки більше за концентрацію іонів водню у чистій воді без домішок. Отже, отриманий результат вказує на суттєвий вплив атмосферного вуглекислого газу на зміну показника кислотно-лужного балансу.

Застосовуючи отриманий результат (2.56) та (2.72), виконаємо оцінку зміни показника кислотно-лужного балансу розчину вуглекислого газу за температури 25°C :

$$\Delta p\text{H} \approx 1.5.$$

Отриманий результат добре узгоджується з експериментальними результатами, отриманими в роботі [32].

2.6. Висновки розділу

Отримані результати дозволяють зробити наступні висновки:

- В основі формування показника рН водних розчинів лежить механізм бінарних зіткнень молекул води. Останній факт підтверджується теоретичними оцінками, які досить добре узгоджуються з експериментом.
- На основі рівнянь статистичної фізики і термодинаміки було отримано оцінку зміни показника рН води при розчиненні в ній вуглекислого газу. Отриманий результат перебуває у згоді із результатами, отриманими іншими авторами та з експериментальними даними.

Основні результати цього розділу викладені у публікації автора [42].

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ВОДНЕВИХ ЗВ'ЯЗКІВ НА ФОРМУВАННЯ ПОКАЗНИКА рН

3.10. Розрахунок параметрів димеру

Проведемо аналіз просторової структури димеру води, що дасть змогу встановити передумови формування водневих зв'язків. Якщо зберігати тільки розміщення центрів мас оксигенів та гідрогенів молекул води, без врахування ван-дер-ваальсівських розмірів атомів, то димер води набуває вигляду, представленого на Рис.3.1.

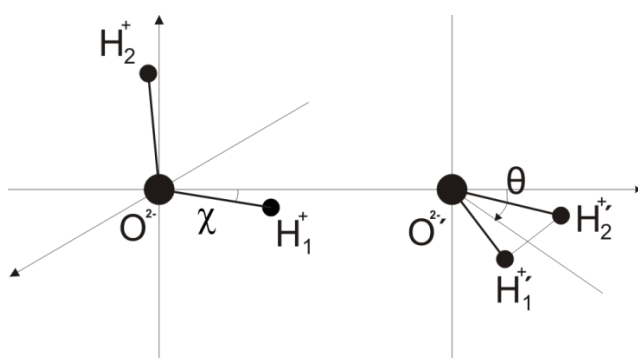


Рис.3.1. Спрощене зображення димеру води, згідно [42].

Для знаходження параметрів димеру будемо виходити з моделі на Рис.3.2, де димер можна розглядати як комбінацію йона гідроксонія (див. Рис.3.2а) і йона гідроксилу (див. Рис.3.2б).

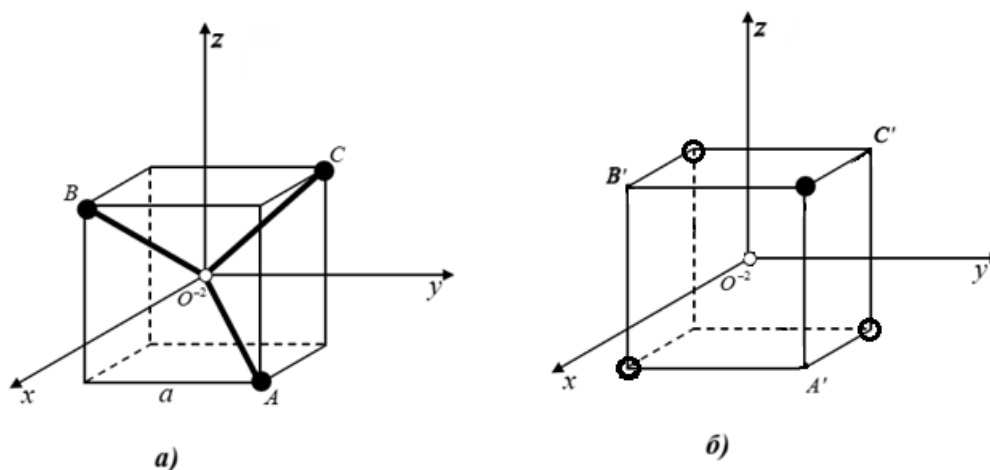


Рис.3.2. Моделі йонів гідроксонія ($\text{H}_2\text{O})\text{H}^+$ (а) і гідроксилу (б) в декартовій системі координат.

Одиничні вектори, направлені до вершин кубу, в яких знаходяться гідрогени, визначаються співвідношеннями:

$$\vec{e}_{OA} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{i} + \vec{j} - \vec{k}), \quad (3.1)$$

$$\vec{e}_{OB} = \frac{1}{\sqrt{3}}(\vec{i} - \vec{j} + \vec{k}) \quad (3.2)$$

$$\vec{e}_{OC} = \frac{1}{\sqrt{3}}(-\vec{i} + \vec{j} + \vec{k}). \quad (3.3)$$

Валентний кут, тобто кут між прямими, які з'єднують оксиген і гідрогени, визначається рівнянням:

$$\angle(\text{HOH}) = \arccos(\vec{e}_{OA} \cdot \vec{e}_{OB}) = \arccos(-1/3) = 109.5^\circ. \quad (3.4)$$

Це значення кута перевищує значення валентного кута для ізолюваної молекули води приблизно на 4° . Кут θ на Рис.3 дорівнює куту між напрямками, утвореними віссю z і ортом $\vec{e}_{OA}$:

$$\theta = \arccos(\vec{k} \cdot \vec{e}_{OA}) = \arccos(1/\sqrt{3}) \approx 52^\circ \quad (3.5)$$

Експериментальні значення цього кута зібрані в Таблиці 3.1.

Таблиця 3.1.

Значення кута θ в рівновазі

	[44]	[45]	[46]
θ_0 (in degrees)	51.8	60	57 ± 10

Як бачимо, отримане нами значення кута θ узгоджується з його експериментальними значеннями цілком задовільно.

Додамо також, що довжина сторони кубу для ізольованої молекули води дорівнює:

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} r_{OA} = 1.109 \text{ Å}, \quad (3.6)$$

а довжина водневого зв'язку, згідно Рис.3.2, дорівнює

$$l_H \approx 2r_{OA} \approx 2 \text{ Å}, \quad (3.7)$$

що також цілком задовільно узгоджується з експериментальними даними у воді (див. Табл.3.1).

3.11. Передумова утворення водневих зв'язків

Для кращого розуміння причин поведінки часів осілого життя, розглянутої в розділі 1, $\tau_0(t)$ і дипольної релаксації $\tau_d(t)$ розглянемо відношення середньої довжини $l_H^{(l)} = 2.76 \text{ Å}$ водневого зв'язку у льоді до середньої відстані $a = n^{-1/3}$ між молекулами у рідкій воді. Якщо безрозмірний параметр $\zeta_l(t) = l_H^{(l)} n^{1/3}(t)$ буде суттєво меншим від одиниці, то утворення стабільних водневих зв'язків між сусідніми молекулами є неможливим. У воді виникають також водневі зв'язки з довжиною $l_H^{(w)} = 2.04 \text{ Å}$, яким відповідає безрозмірний параметр: $\zeta_w(t) = l_H^{(w)} n^{1/3}(t)$. Унаслідок утворення водневих зв'язків можуть формуватися димери та мультимери вищих порядків із коротким часом життя. При наближенні до критичної точки час їх існування суттєво зростає внаслідок значного розширення системи [41] та збільшення об'єму, що припадає на димер.

Поведінка $\zeta(t)$ на кривій співіснування пара-рідина представлена на Рис.3.3.

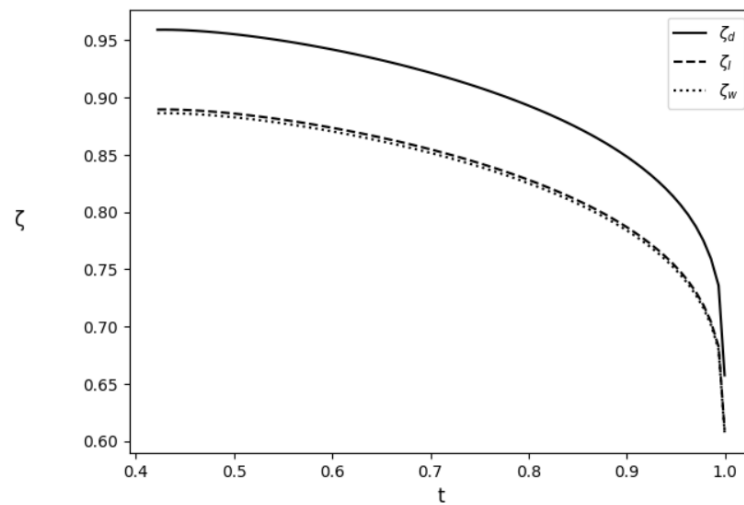


Рис. 3.3. Поведінка величини ζ як функції температури.

Як бачимо, параметр $\zeta(t)$ змінюється в межах:

$$\begin{aligned} 0.65 < \zeta_d(t) < 0.96 \\ 0.61 < \zeta_l(t) < 0.9, \\ 0.61 < \zeta_w(t) < 0.9. \end{aligned} \quad (3.8)$$

де нижня границя відповідає околу критичної точки, а верхня границя – потрійної точки.

Нерівності (3.8) свідчать про те, що в інтервалі існування рідкої води існування стійкої сітки водневих зв'язків є неможливим. Водневі зв'язки виникають тільки внаслідок випадкового зближення сусідніх молекул на відстань $r_{12} \approx l_H$. Подібним чином можуть виникати димери води, а також тетраметри і кластери більш складної структури.

3.3. Аналіз температурної залежності густини води

Плавлення гексагонального льоду супроводжується руйнуванням сітки водневих зв'язків і зміною густини системи. На короткому інтервалі температур густина води несуттєво зростає, а потім аж до критичної точки вона спадає за законом,

близьким до аргону-подібного (див. Рис. 3.4).

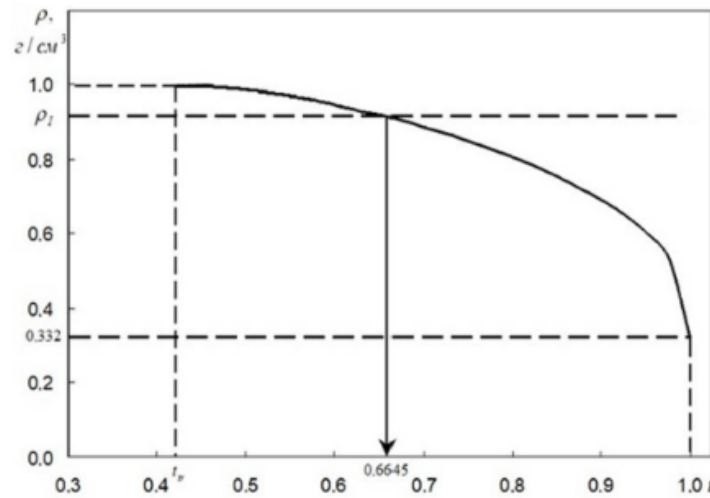


Рис.3.4. Порівняння температурної залежності масової густини води з густиною льоду за температури потрійної точки

Температура T_w , яка визначається рівнянням:

$$\rho_l(T_{tr}) = \rho_w(T_w), \quad (3.9)$$

дає нам оцінити інтервал температур $T_w - T_{tr}$, в межах якого багаточастинкові кореляції зменшуються до нуля. З Рис.3.4 випливає, що

$$T_w = 0.6645 \cdot T_c \approx 430K. \quad (3.10)$$

Важливий результат спостерігається, якщо масову густину води між потрійною і критичною точками апроксимувати лінійною залежністю від температури:

$$\rho_w(t) = \rho_w(t_{tr}) + \frac{t - t_{tr}}{1 - t_{tr}} (\rho_w(1) - \rho_w(t_{tr})) \quad (3.11)$$

В цьому випадку рівняння $\rho_w(t_L) = \rho_h(t_{tr})$, подібне до (3.9), призводить до температури:

$$t_L \approx 0.485, \quad (3.12)$$

яка співпадає з верхньою границею кристало-подібного руху молекул у воді ($T_H \approx 315K$).

Рівняння (5) можна переписати також у вигляді: $n_w(t_H) = n_h(n_{tr})$, де n позначає чисельну густину води або льоду, а також як

$$\zeta_w(t_H) = \zeta_h(n_{tr}). \quad (3.13)$$

Отже, аналіз температурної залежності густини води вказує на наявність аномальної поведінки, пов'язаної зі структурною перебудовою сітки водневих зв'язків. Отримані результати свідчать про суттєвий вплив теплового руху молекул на локальну структуру води та її фізико-хімічні властивості.

3.4. Оптимальна підгонка КС води до КС аргону

В роботі [48,49] встановлено, що нормовані на критичні значення фракційних об'ємів криві співіснування води $\tilde{v}_w(t) = v_w(t)/v_w^{(c)}$ і аргону $\tilde{v}_{Ar}(t) = v_{Ar}(t)/v_{Ar}^{(c)}$ не співпадають, але впритул до $t \approx 0.90$ мають подібну поведінку. Вони виглядають як квазі-паралельні криві, зсунуті одна відносно іншої на величину 1.54. Їх характер поведінки суттєво змінюється тільки у околі температури Гінзбурга: $t_G = 0.97$. При наближенні до неї криві співіснування води і аргону перетинаються і втрачають подібність поведінки.

Для того, щоб реалізувати оптимальну підгонку КС води до КС аргону розглянемо температурну залежність функції:

$$R(t, t_n) = \lambda_n v_w(t)/v_{Ar}(t), \quad \lambda_n = v_{Ar}(t_n)/v_w(t_n), \quad (3.14)$$

де $t = T/T_c^{(w)}$ для води і $t = T/T_c^{(Ar)}$ для аргону. В точці $t = t_n$ відношення $R(t, t_n)$ дорівнює 1, несуттєво відхиляється від одиниці з лівого і правого боку, але помітно зростає в околі критичної точки: $t_G < t < 1$.

Поведінка відношення $R(t, t_n)$ за значень $t_{n_1} = 0.66$ і $t_{n_2} = 0.98$ представлена на Рис.3.5.

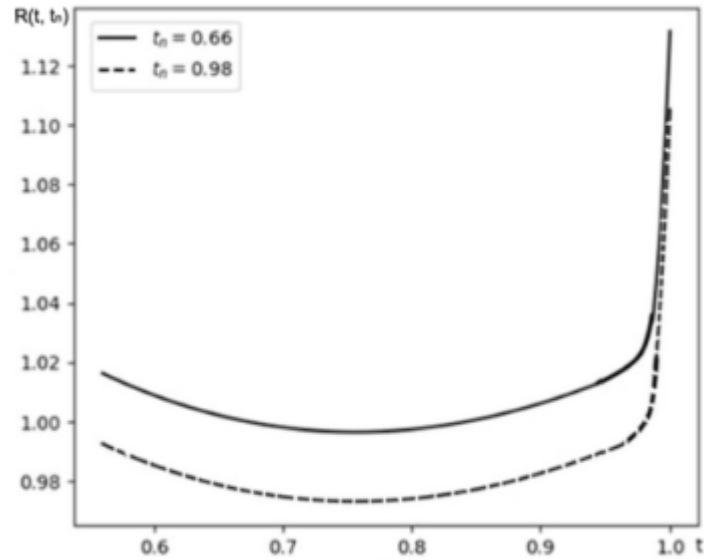


Рис 3.5. Порівняльна поведінка фракційних об'ємів води і аргону

Зовні ці криві виглядають майже однаково, хоча й зміщені паралельно одна відносно другої, і не дають переваги у виборі фракційного об'єму, на який відбувається нормування.

У зв'язку з цим означимо функцію:

$$S(t_n) = \sum_{1 \leq i \leq 440} (R(t_i, t_n) - 1)^2, \quad (3.15)$$

яка описує середньоквадратичне відхилення КС води від КС аргону, при умові, що $t_i = 0.56 + 0.001 \cdot i$. Нехай значення t_n пробігає ті ж самі значення, що і t_i . Характер залежності $S(t_n)$ від t_n представлено на Рис.3.6. Ми бачимо, що найменше відхилення кривих співіснування води і аргону спостерігається за значення $t_n = 0.975$ і в цій точці $\lambda_n = v_{Ar}(t_n)/v_w(t_n)|_{t_n=0.975} = 1.000$, тобто зазначені криві перетинаються або дотикаються одна до одної.

Додамо, що на першому кроці розрахунків відношення $v_w(t)/v_{Ar}(t)$, яке будується на основі експериментальних даних для фракційних об'ємів, кожний з множників апроксимується поліноми одинадцятого порядку. Як наслідок,

$$v_w(t)/v_{Ar}(t) = P_{11}^{(w)}(t)/P_{11}^{(Ar)}(t). \quad (3.16)$$

В подальшому, на кожному кроці використовуються тільки поліноміальні наближення. Поведінка $S(t_n)$ в залежності від вибору точки нормування t_n представлено на Рис.3.6.

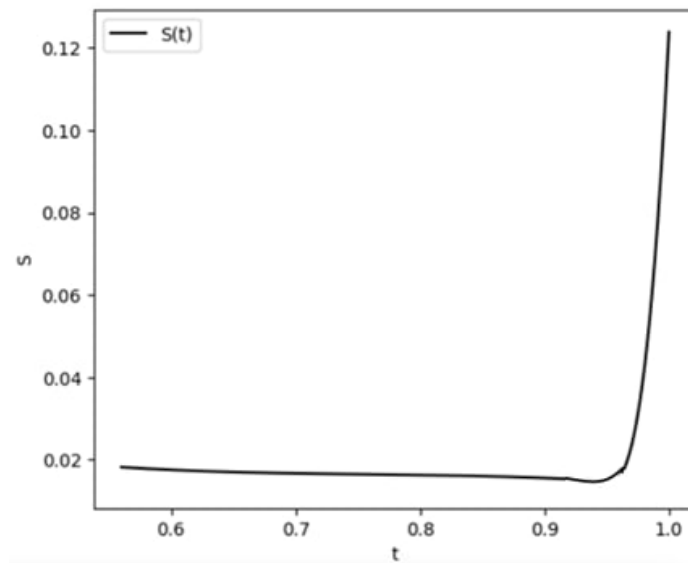


Рис.3.6. Функція $S(t_n)$ в залежності від t_n

Як випливає з Рис.3.6, функція $S(t_n)$ 1) свідчить що відхилення відношення $R(t, t_n)$ від одиниці практично в усьому інтервалі існування рідкого аргону є меншим від 3% ($r(t, t_n) \leq 1 \pm \sqrt{S_n} \approx 1 \pm 0.1$ і 2) мінімальне відхилення відношення $R(t, t_n)$ від одиниці спостерігається за $t_n \approx 0.97$, яка чисельно співпадає з температурою Гінзбурга.

В нульовому наближенні криві співіснування води і аргону повинні співпадати одна з одною, оскільки вони описуються однаковими потенціалами взаємодії, які мають форму потенціалу Ленарда-Джонса. Невеличке відхилення КС води від аргоно-подібної залежності викликається впливом водневих зв'язків і з Рис.3.6 випливає, що їх прояв спостерігається в усьому інтервалі існування води, включаючи критичну точку. При зростанні температури вплив водневих зв'язків поступово зменшується, але повністю не зникає.

Цей висновок 1) повністю узгоджується з аналізом поведінки діелектричної проникності (див.наступний підрозділ), згідно з яким впритул до температури $T_\epsilon \approx 0.85T_c$, у воді зберігається кластерна структура, зобов'язана своїм походженням коротко-терміновим водневим зв'язкам і 2) ставить питання про необхідність ретельного експериментального дослідження температурної залежності відношення часу дипольної релаксації до часу вільного обороту

молекули води ($\tilde{\tau}_d = \tau_d/\tau_r$).

Щоб краще зрозуміти, який характер має тепловий рух молекул води за температур $0.48 < t < 1$, згадаємо ті висновки, які встановлені в роботі [50] на основі аналізу поведінки діелектричної проникності. Згідно [50], в інтервалі температур $0.42 < t < 0.85$ поляризаційні властивості води формуються тепловими коливальними збудженнями кластерів води, переважно тетрамерів. В цьому випадку $\tau_d(t)$ може тлумачитись як час життя тетрамерів, а нерівність $\tilde{\tau}_d(t) > 1$ природно пояснюється.

За наближенням до $t \sim 0.48$ тетрамери об'єднуються у кластери більшого розміру і поступальний рух молекул набуває коливального характеру. Об'єднуючим елементом виступають водневі зв'язки. З віддаленням від $t \sim 0.48$ в бік зростання температур колювання молекул води зникають і їх поступальний рух нагадує рух атомів в аргоні. В останньому неперервний хаотичний дрейф молекул є наслідком того, що енергія теплового руху молекул є співрозмірною глибині потенціальної енергії взаємодії між найближчими сусідами: $k_B T \sim 120K$ [9].

3.5. Поздовжні і поперечні колювання водневого зв'язку

Потенціал міжмолекулярної взаємодії в димері води можна апроксимувати усередненим потенціалом, який має форму Ленарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (3.17)$$

де розмірні параметри, отримані за допомогою потенціалу SPC/E , дорівнюють:

$$\varepsilon \approx 2 \cdot k_B T_{tr}, \sigma \approx 2.7 \text{ \AA}. \quad (3.18)$$

В околі мінімального значення потенціалу $U(r_0) = -\varepsilon$, яке спостерігається за $r_0 = 2^{1/6}\sigma$, потенціал описується розкладом:

$$U(r) = -\varepsilon + \frac{36}{2^{1/3}} \frac{\varepsilon}{\sigma^2} (r - r_0)^2 + \dots$$

Як наслідок, пружна константа дорівнює:

$$k_{rr} = \left. \frac{\partial^2 U(r)}{\partial r^2} \right|_{r=r_0} = \frac{72}{2^{1/3}} \frac{\varepsilon}{\sigma^2}. \quad (3.19)$$

Середньо-квадратичне значення поздовжніх флуктуацій довжини водневого зв'язку дорівнює:

$$\langle (\Delta r)^2 \rangle = \frac{2^{1/3}}{72} \frac{k_B T_{tr}}{\varepsilon} \sigma^2 t,$$

або

$$\sqrt{\frac{\langle (\Delta r)^2 \rangle}{\sigma^2}} \approx 0.1 \cdot t. \quad (3.20)$$

Оскільки щілина між найближчими сусідами у воді має ту ж величину $\sim 0.1\sigma$ [51], то ми бачимо, що її значення мають порядок величини поздовжніх флуктуацій довжини водневого зв'язку.

Зазначимо, що формула (3.20), фактично, може бути написаною з розмірних міркувань.

Потенціал взаємодії молекул води в ізольованому димері як функція відстані між оксигенами згідно [53] представлено на Рис.3.7.

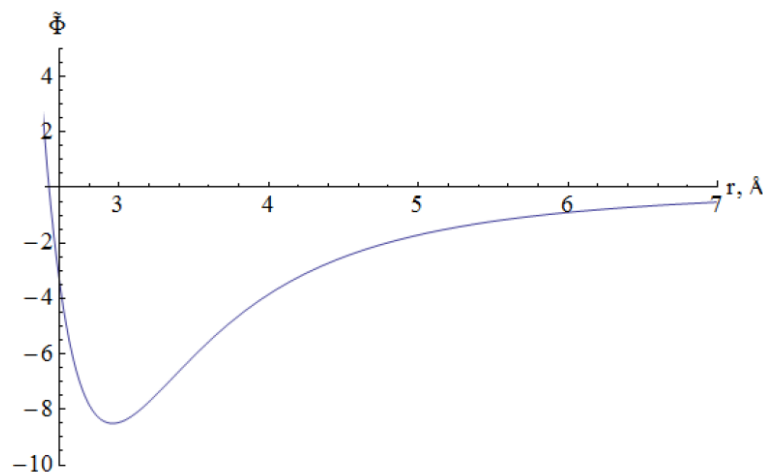


Рис.3.7. Залежність потенціалу взаємодії молекул води в залежності від відстані між оксигенами за конфігурації димеру згідно [53].

Пружна константа поздовжніх коливань визначається співвідношенням:

$$k_{rr} = \left. \frac{\partial^2 \Phi(r, \Omega_d)}{\partial r^2} \right|_{r=r_d}, \quad (3.21)$$

і згідно Рис.3.7 ми отримаємо:

$$k_{rr} = 4.23 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{cm}^2. \quad (3.22)$$

Порівняємо це значення з чисельним значенням пружної константи (3.21), яка відповідає усередненому потенціалу (3.17):

$$k_{rr} = 1.56 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{cm}^2. \quad (3.23)$$

Як бачимо, пружна константа, яка відповідає усередненому потенціалу, є втричі меншою, тобто узгоджується з якісними міркуваннями.

Поздовжнє відхилення гідрогену від його рівноважного значення за температури потрійної точки дорівнює:

$$|\Delta r_H^{(l)}| / r_d \sim \sqrt{k_B T_{tr} / k_{rr}} / r_d \sim 0.05 \quad (3.24)$$

Поперечні коливання водневого зв'язку зводяться до кутових коливань навколо осей y і z . При строгому аналізі цих коливань треба враховувати також обмеження, які накладаються нерухомістю центра мас димеру. Але ми будемо враховувати тільки кутові рухи, які задовольняють законам збереження проекцій моментів імпульсу на відповідні осі: $M_y = 0$ і

$$M_z = 0.$$

Нехай кутові відхилення лівої і правої молекул димеру на Рис.3.1 описуються кутами θ_1 і θ_2 . Закону збереження моменту імпульсу відповідає рівняння:

$$I_{yy}^{(1)} \dot{\theta}_1 + I_{yy}^{(2)} \dot{\theta}_2 = 0, \quad (3.25)$$

де $I_{yy}^{(i)}$, $i = 1, 2$, - моменти інерції лівої і правої молекул води. З Рис.3.2 знаходимо:

$$I_{yy}^{(1)} = 2m_H r_{OH}^2, \quad (3.26)$$

$$I_{yy}^{(2)} = 2m_H r_{OH}^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2}.$$

Коливання водневого зв'язку є безпосередньо пов'язаними з кутом θ_1 . З наведених рівнянь випливає, що:

$$\dot{\theta}_1 = -\cos^2 \frac{\alpha}{2} \dot{\theta}_2 \approx -\frac{3}{4} \dot{\theta}_2. \quad (3.27)$$

Оскільки зміни кута θ_2 співпадають зі змінами кута θ , ми отримуємо:

$$\langle \theta_1^2 \rangle \approx \frac{9}{16} \frac{k_B T}{k_{\theta\theta}}, \quad (3.28)$$

де пружна константа $k_{\theta\theta}$ пов'язана з кутовою залежністю енергії димеру на Рис.3.8 стандартним співвідношенням:

$$k_{\theta\theta} = \left. \frac{\partial^2 \Phi(r_d, \theta)}{\partial \theta^2} \right|_{\theta=\theta_{eq}}. \quad (3.29)$$

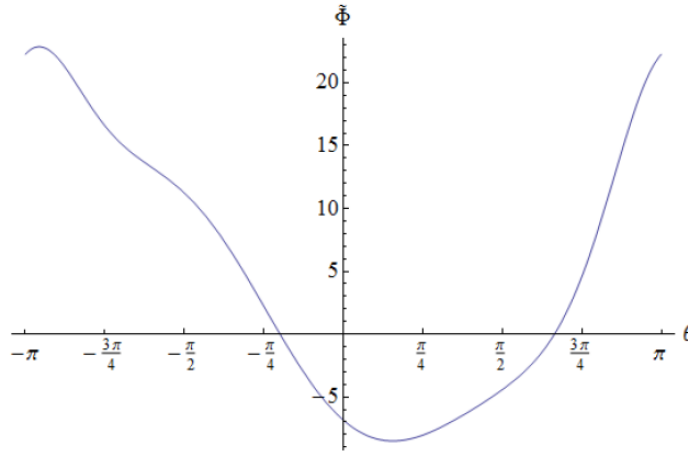


Рис. 3.8. Залежність енергії димеру від кута θ , згідно [53]

Порівняємо це значення з тим, що пов'язане з усередненим потенціалом. За порядком величини пружна поздовжня константа задовольняє рівнянню:

$$k_{rr}^{(a)} = \frac{1}{3} (k_{rr} + k_{\theta\theta} + k_{\phi\phi}). \quad (3.30)$$

Вважаючи, що $k_{\phi\phi} \approx k_{\theta\theta}$, для $k_{\theta\theta}$ отримуємо:

$$k_{\theta\theta} \approx \frac{1}{2} (3k_{rr}^{(a)} - k_{rr}) \approx 0.23 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{cm}^2. \quad (3.31)$$

(13)

Як бачимо, значення цієї пружної константи є приблизно в 20 разів меншим у порівнянні з пружною константою поздовжніх коливань. Безпосередній розрахунок цієї пружної константи призводить до ще меншої величини:

$$k_{\theta\theta} \approx 0.15 \cdot 10^{17} k_B T_{tr} / \text{cm}^2 \quad (3.32)$$

Внаслідок цього, амплітуда азимутальних коливань у порівнянні з поздовжніми

коливаннями зростає в $(4 \div 5)$ - разів. Тобто розрив водневого зв'язку стає цілком можливим.

Концентрація йонів водню пропорційна вірогідності розриву водневого зв'язку. Виконаємо оцінку вірогідності утворення і розриву водневого зв'язку на основі уявлень про поперечні та повздовжні коливання водневого зв'язку. Умова нормальних коливань водневого зв'язку визначається виразом:

$$|\Delta\alpha| \ll \alpha_{neig} \sim \frac{\pi}{4}, \quad (3.33)$$

де $\Delta\alpha$ — кут відхилення водневого зв'язку від рівноважного положення, α_{neig} — кут відхилення водневого зв'язку, за якого атом гідрогену зазнає суттєвого впливу третьої молекули води (див. Рис.3.9).

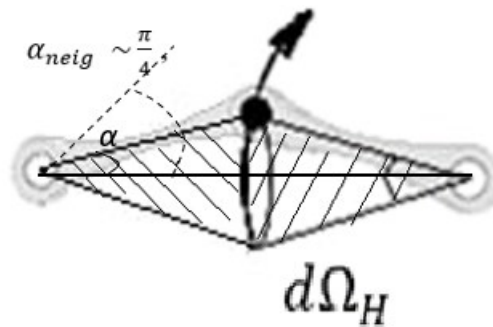


Рис. 3.9. Умова розриву водневого зв'язку

Середній квадрат відхилення визначається стандартним чином:

$$(\Delta\alpha)^2 = \frac{k_B T}{k}, \quad (3.34)$$

звідки отримаємо $\Delta\alpha \approx 0.2$ рад або 11° . Отже, $\Delta\alpha = 11^\circ < 45^\circ$ — умова () не виконується.

Вірогідність утворення водневого зв'язку пропорційна тілесному куту $\Delta\Omega_H$:

$$w_{H1} = \frac{1}{(4\pi)^2} (\Delta\Omega_H)^2 \quad (3.35)$$

Враховуючи $\Delta\Omega_H = \pi \sin^2 \Delta\alpha$, отримаємо $w_{H1} \approx 10^{-5}$.

З іншого боку, вірогідність утворення водневого зв'язку буде визначатись незвідною складовою водневого зв'язку

$$w_{H2} \sim e^{-\frac{E_h}{kT}} \sim e^{-3.5} \sim 10^{-2} \quad (3.36)$$

Вірогідність утворення водневого зв'язку дорівнює

$$w_H = w_{H1} w_{H2} \quad (3.37)$$

Отже, за порядком величини вірогідність утворення водневого зв'язку

$$w_H \sim 10^{-7} \quad (3.38)$$

Таким чином, вірогідність утворення водневих зв'язків має такий же порядок як вірогідність розриву (10^{-7}).

3.6. Висновки розділу

- У роботі показано, що існування короточасних водневих зв'язків у рідкій воді визначається кількома факторами:
- геометричною невідповідністю між структурою водневих зв'язків і щільністю рідкої води;
- нестабільністю поперечних коливань водневих зв'язків, що сприяє димеризації молекул, у більш загальному випадку — утворенню кластерів молекул води.
- Наслідком короточасного існування водневих зв'язків є: подібність температурних залежностей питомого об'єму води та аргону; близькі значення в'язкості води та інших низькомолекулярних рідин.

Основні результати цього розділу викладені у публікації автора [58].

РОЗДІЛ 4

ДЗЕТА-ПОТЕНЦІАЛ ВОДНО-БІЛКОВИХ РОЗЧИНІВ

4.7. Застосування наближення Дебая для розбавлених водно-сольових розчинів альбуміну

Спершу розглянемо розбавлений водний розчин альбуміну, коли вплив однієї молекули на іншу є несуттєвим. Для оцінки дзета-потенціалу в цьому випадку застосуємо рівняння Дебая з усіма тими наближеннями, які звичайно використовуються [12-15].

Потенціал поля задовольняє рівнянню Пуассона:

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon}, \quad (4.1)$$

Об'ємна густина заряду визначається виразом:

$$\rho(r) = -\frac{1}{4\pi r_D^2} \phi, \quad (4.2)$$

На поверхні цієї сферичної частинки враховуємо граничну умову для потенціалу:

$$\left. \frac{\partial\phi(r)}{\partial r} \right|_{r=r_p} = -\frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} \quad (4.3)$$

Друга гранична умова є стандартною:

$$\varphi(r) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty, \quad (4.4)$$

Потенціал, який задовольняє сформульованим граничним умовам представляється у вигляді:

$$\varphi(r) = \varphi_0(r_a) f(r), \quad (4.5)$$

де

$$\varphi_0(r_a) = \frac{4\pi\sigma r_a r_D}{\varepsilon(r_D + r_a)} - \quad (4.6)$$

потенціал, утворений зарядженою поверхнею в її околі,

$$f(r) = \frac{r_a}{r} \exp\left(-\frac{r-r_a}{r_D}\right) - \quad (4.7)$$

функція, яка описує зменшення потенціалу з віддаленням від поверхні альбуміну.

Тут $r_D = \left(\frac{\varepsilon k_B T}{8\pi e^2 n_{Na}}\right)^{1/2}$ - радіус Дебая, що відповідає ефективній товщині дифузійного шару, n_{Na} - чисельна густина іонів натрію.

Дзета-потенціал визначається різницею потенціалів між поверхнею і нескінченно віддаленою точкою. У згоді з (6), дзета-потенціал дорівнює:

$$\zeta = \varphi_0(r_a) \quad (4.8)$$

Згідно з результатами досліджень дзета-потенціалу в роботах [18-21], поверхневий заряд макромолекули альбуміну знаходиться в межах $(15 \div 50)e$, де e - заряд електрону. У подальших розрахунках дзета-потенціалу будемо вважати поверхневий заряд альбуміну у розчині сталою величиною, рівною $18e$.

На Рис.4.1. представлено залежність дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від чисельної густини іонів у розчині, отриману у наближенні Дебая при $T=300K$.

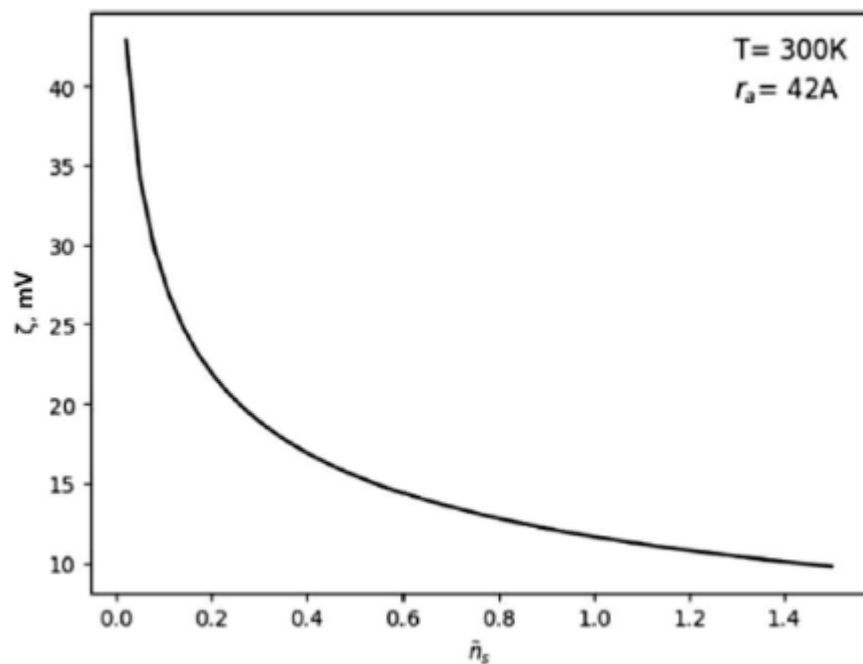


Рис.4.1. Залежність дзета-потенціалу макромолекул альбуміну від чисельної густини іонів у розчині, отриману у наближенні Дебая при $T=300K$.

Із отриманої залежності видно, що зі збільшенням числа іонів у розчині дзета-потенціал альбуміну спадає до нуля, що відповідає повному екрануванню заряду макромолекули.

4.8. Побудова коміркової моделі для дзета-потенціалу альбуміну

Для того, щоб знайти дзета-потенціал макромолекули альбуміну, скористаємося методом, який був запропонований у роботах [54,55] для опису

електричних властивостей пилової плазми. Згідно дослідженням [21], молекула альбуміну у розчині набуває форму, яка залежить від показника рН та за значення показника рН понад 6 може бути наближено апроксимована формою еліпсоїда. Таким чином, маємо молекулу неправильної форми, що має нерівномірний розподіл заряду. Оскільки молекула альбуміну в розчині має велику швидкість обертання, її форму можна наближено вважати сферичною (див. Рис. 4.2), та оцінити середню поверхневу густину заряду.



Рис.4.2. Представлення молекули альбуміну у вигляді сфери

При потраплянні молекули альбуміну у розчин відбувається перерозподіл електричних зарядів на поверхні молекули та у розчині. Навколо молекули утворюється хмара позитивних і негативних зарядів, що шарами замінюють один одного – подвійний електричний шар. Останній екранує повністю заряд молекули. Тому на деякій відстані від зарядженої частинки потенціал поля дорівнюватиме нулю. Таким чином, усю систему можна розбити на сукупність однакових областей – комірок – на межах яких потенціал електричного поля дорівнює нулю (див. Рис.4.3).

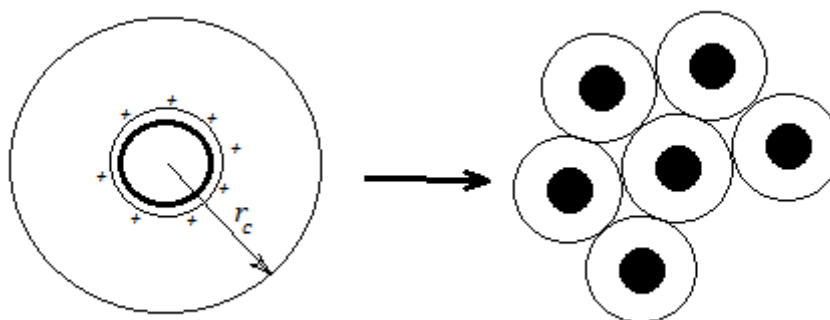


Рис.4.3. Розбиття системи на сукупність однакових комірок.

Знайдемо потенціал поля всередині комірки як функцію відстані від молекули альбуміну.

Радіус комірки визначається із умови, що її об'єм дорівнює фракційному об'єму на одну домішкову частинку альбуміну:

$$r_c = \left(\frac{3}{4\pi n_p} \right)^{1/3} \quad (4.9)$$

Для даної моделі використаємо припущення, цілком аналогічні наближенню Дебая [52-54]. На межі комірки потенціал поля дорівнює нулю, що є першою граничною умовою:

$$\phi(r)|_{r=r_c} = 0 \quad (4.10)$$

Потенціал поля на поверхні молекули задовольняє умові

$$\left. \frac{\partial \phi(r)}{\partial r} \right|_{r=r_p} = - \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon}, \quad (4.11)$$

де r_p – радіус молекули альбуміну у розчині.

Розв'язок диференційного рівняння (4.11) з граничними умовами (7-8) має вигляд:

$$\phi(r) = \phi_0(r_a) f(r) \quad (4.12)$$

$$\phi_0(r_a) = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} r_a r_D \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{r_c - r_a}{r_D}\right)}{r_a \operatorname{ch}\left(\frac{r_a - r_c}{r_D}\right) - r_D \operatorname{sh}\left(\frac{r_a - r_c}{r_D}\right)} \quad (4.13)$$

$$f(r) = \frac{r_a}{r} \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{r_c - r}{r_D}\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{r_c - r_a}{r_D}\right)} \quad (4.14)$$

Оскільки дзета-потенціал ζ за визначенням

$$\zeta = \phi(r_a) - \phi(r_c), \quad (4.15)$$

а $\varphi(r_c) = 0$, то дзета-потенціал буде визначатися потенціалом на поверхні молекули альбуміну:

$$\zeta = \varphi_0(r_a) = \frac{4\pi\sigma}{\varepsilon} r_a r_D \frac{\operatorname{sh}\left(\frac{r_c - r_a}{r_D}\right)}{r_a \operatorname{ch}\left(\frac{r_a - r_c}{r_D}\right) - r_D \operatorname{sh}\left(\frac{r_a - r_c}{r_D}\right)}. \quad (4.16)$$

Дзета-потенціал є функцією тих самих параметрів, які впливають на поведінку радіуса Дебая, а також від заряду на поверхні частинки (поверхневої густини заряду) і діелектричної проникності води.

4.9. Обговорення поведінки дзета-потенціалу у водно-сольових розчинах альбуміну в залежності від їх параметрів

Для ілюстрації впливу обмежень, які накладаються комірковою моделлю, розглянемо залежність дзета-потенціалу від концентрацій альбуміну і солей.

До складу плазми крові входять наступні солі:

NaCl , мольна концентрація дорівнює: $c_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_w} = 2.6 \cdot 10^{-3}$ (n_{NaCl} і n_w - густини

хлориду натрію і води у водному розчині),

KCl , $c_{\text{KCl}} = 9 \cdot 10^{-5}$; CaCl_2 , $c_{\text{CaCl}_2} = 4.55 \cdot 10^{-5}$; MgSO_4 , $c_{\text{MgSO}_4} = 1.82 \cdot 10^{-5}$; NaHCO_3 , $c_{\text{NaHCO}_3} = 5 \cdot 10^{-4}$.

Домінуючий вплив на властивості плазми крові, як бачимо, справляє натрій хлорид (його кількість перевищує 80% від загальної кількості солей). Тому в наших розрахунках ми будемо обмежуватись тільки кількістю хлориду натрію. Концентрація солі задається відношенням $\tilde{n}_s = n_s / n_s^{(st)}$ густини солі до її стандартного значення в плазмі крові ($n_s^{(st)}$ - густина солі, що відповідає плазмі крові, $n_s^{(st)} = 1.022 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$). Густина альбуміну описується аналогічно $\tilde{n}_a = n_a / n_a^{(st)}$, де стандартне значення дорівнює: $n_a^{(st)} = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

Поведінка дзета-потенціалу в залежності від концентрації $\tilde{n}_s$ хлориду натрію та за різних концентрацій $\tilde{n}_a$ альбуміну, рисунок (4.4а) відповідає температурі

$T = 300K$, рисунок (4.4б) – температурі $T = 318K$.

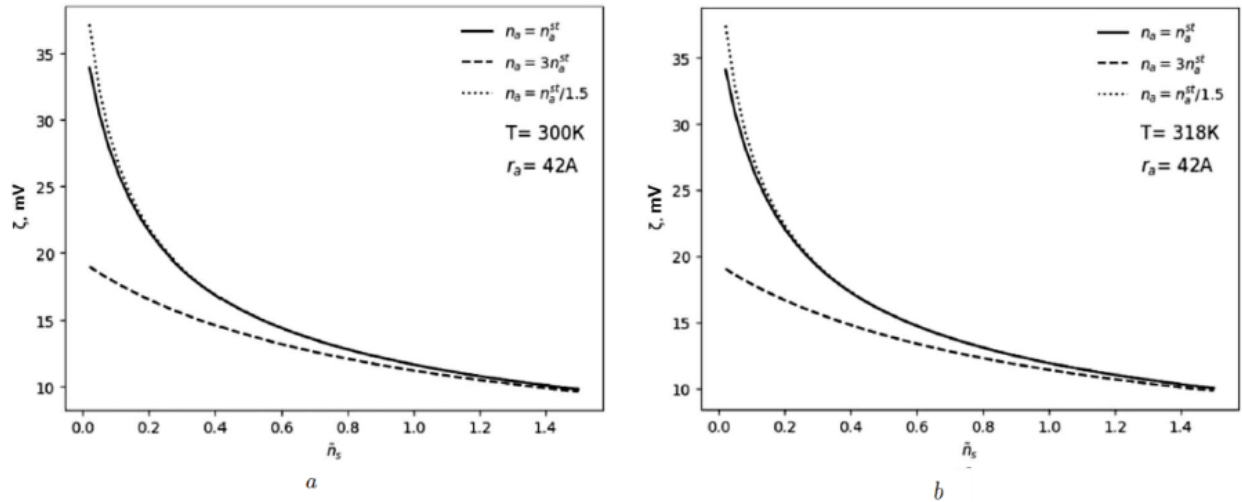


Рис. 4.4. Залежності дзета-потенціалів водного розчину молекул альбуміну від концентрації солі а) за температури $T=300K$; б) при $T=318K$.

В роботі показано [62], що розмір молекул альбуміну залежить від водневого показника pH та його концентрації. Вплив розміру макромолекули альбуміну аналізується на рисунку 4.5. Рисунок (4.5а) відповідає радіусу альбуміну $r_a = 40A$, а рисунок (4.5б) – $r_a = 45A$.

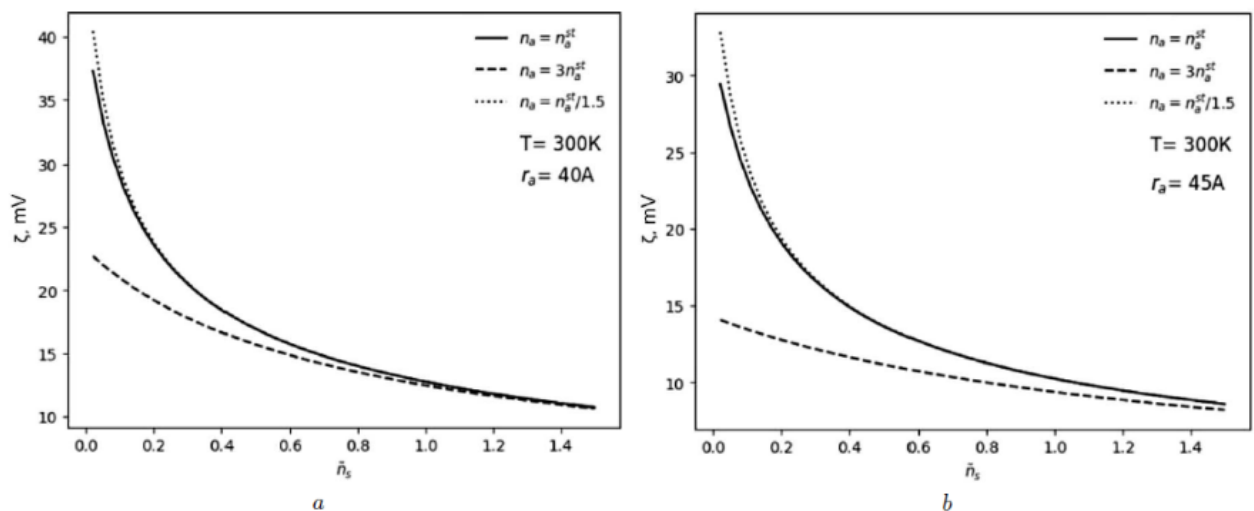


Рис. 4.5. Залежності дзета-потенціалу молекул альбуміну від густини іонів солі а) за радіусу альбуміну $r_a = 40A$; б) при $r_a = 45A$.

Залежність дзета-потенціалу альбуміну від концентрації альбуміну за різних концентрацій солі натрій хлориду наведено на Рис. 4.6.

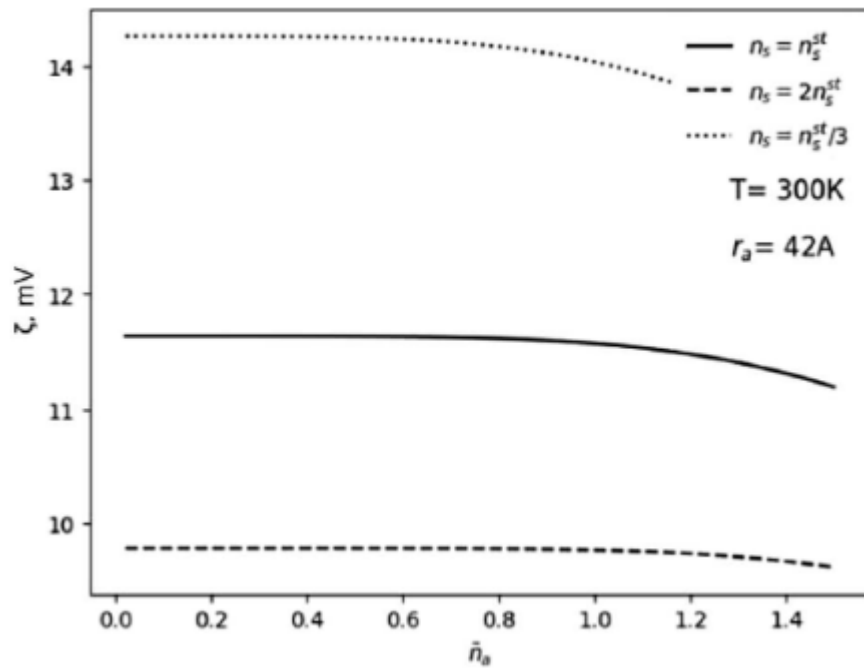


Рис. 4.6. Залежності дзета-потенціалу молекул альбуміну від чисельної густини альбуміну при різних значеннях густини іонів солі.

Як бачимо, значення дзета-потенціалу 1) суттєво зростає із зменшенням концентрації альбуміну ($\zeta = 16$ mV при $\tilde{n}_a = 1.5$, $\zeta = 40$ mV при $\tilde{n}_a = 1/3$ при $r_a = 42$ Å, тобто $\Delta\zeta \approx 23 - 24$ мВ, при збільшенні радіуса альбуміну на 2-3 Å різниця $\Delta\zeta$ залишається тою самою); 2) зменшуються із зростанням концентрації хлориду натрію (від 25 мВ до 12 мВ за стандартної концентрації альбуміну та $r_a = 42$ Å); помічаємо, що зі збільшенням концентрації альбуміну вплив солі на дзета-потенціал стає менш суттєвим; 3) з Рис.34. видно, що вплив концентрації альбуміну стає менш помітним зі збільшенням концентрації солі; 4) при збільшенні радіуса альбуміну (в нашому випадку на 5 Å) ζ розчину макромолекул альбуміну дзета-потенціал зменшується (на 8-9 одиниць – при всіх значеннях концентрації альбуміну та $\tilde{n}_s = 0.01$; при збільшенні концентрації $\tilde{n}_s$ солі зміна ζ при зменшенні радіусу стає все менш суттєвою). 5) практично не залежать від значень температури (зміна дзета-потенціалу має порядок близько $\approx 10^{-1} - 10^{-2}$ мВ).

Наостанок розглянемо відношення дзета-потенціалів для моделі Дебая ζ_D до

ζ_c - в комірковій моделі, як функцію безрозмірної концентрації солі $\tilde{n}_s$. Вважається, що ζ_D і ζ_c визначаються формулами (9) та (15) відповідно. Графік залежності ζ_D / ζ_c представлено на Рис. 4.7.

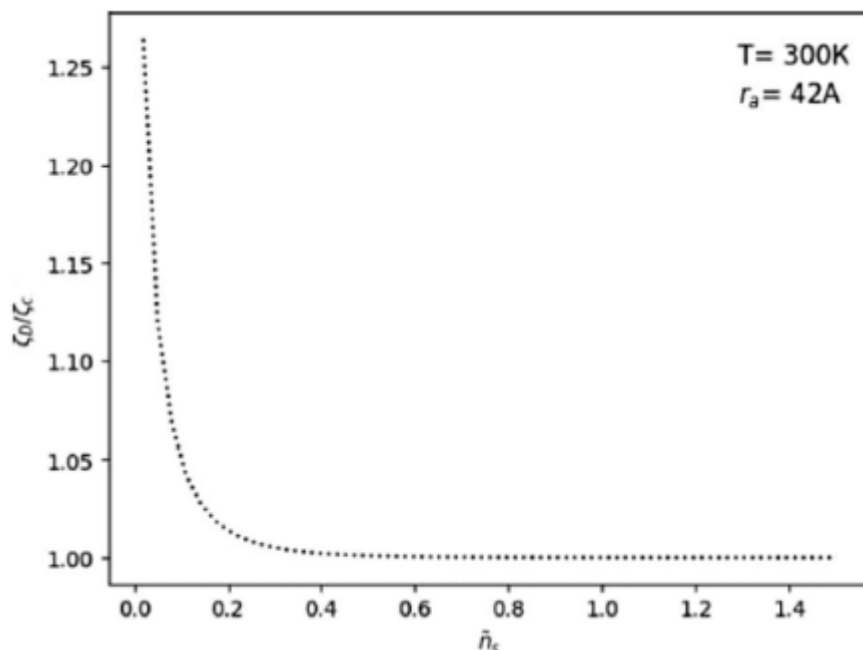


Рис. 4.7. Залежність відношення ζ_D / ζ_c від концентрації солі.

Як і повинно бути, для достатньо концентрованого розчину солі це відношення прямує до одиниці. І тільки при концентраціях $\tilde{n}_s < 0.4$ спостерігаються суттєві відхилення від одиниці. Ця обставина є дуже важливою для інтерпретації експериментальних даних для значень дзета-потенціалу.

4.10. Дзета-потенціал альбуміну як функція показника рН і температури

Важливою задачею є визначення залежності дзета-потенціалу альбуміну у водно-сольових розчинах від різних параметрів розчину. Одним із основних напрямків роботи Жачимської [64] було визначення характеру залежності дзета-потенціалу альбуміну, розчиненого у сольовому розчині, від його показника кислотно-лужного балансу. На Рис. 4.8а представлено залежності дзета-потенціалу альбуміну від показника pH при різних значеннях концентрації солі.. Неважко згадати, що такий самий характер

залежності має поведінка намагніченості парамагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля. На Рис. 4.8б представлено залежність безрозмірної намагніченості $\frac{m}{m_0}$ від напруженості зовнішнього магнітного поля, де m_0 – максимальне значення намагніченості парамагнетика.

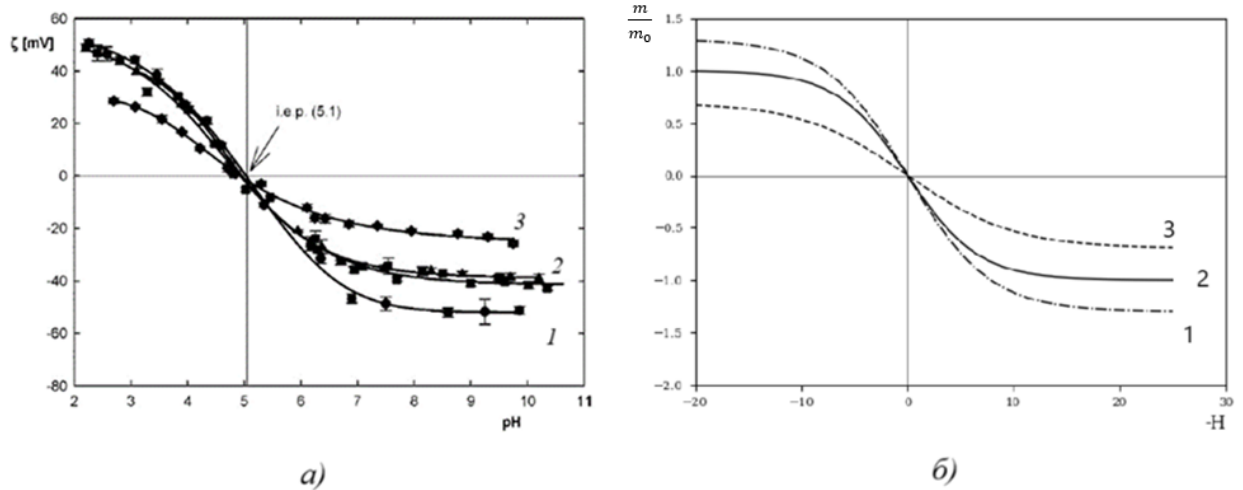


Рис.4.8. Експериментальна залежність дзета-потенціалу альбуміну (ζ) від різниці водневих показників $pH - pH_0$ (а); схематична залежність відносної намагніченості різних парамагнетиків $\frac{m}{m_0}$ від значення $-H$ напруженості зовнішнього поля (б). Криві на Рис. (1а) відповідають різним чисельним густинам солі натрій хлориду: 1 - $n_s^{(1)} = 6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 2 - $n_s^{(2)} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 3 - $n_s^{(3)} = 6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Криві 1-3 на Рис. (2а) відповідають різним температурам парамагнетик: крива 1 відповідає найнижчій температурі, крива 3 – найвищій.

Виходячи з подібності даних залежностей можна припустити, що

$$\zeta \sim th(pH - pH_0). \quad (4.16)$$

Задача знаходження дзета-потенціалу альбуміну та інших макромолекул в залежності від різних параметрів була розв'язана в роботах [65-66]. Розглянемо як змінюється дзета-потенціал альбуміну за зміни температури.

У роботі [65] було виконано вимірювання дзета-потенціалу чоловічого сироваткового альбуміну та фібриногену за різних температур. Значення дзета-потенціалу в температурному інтервалі 25-70 °С представлено на Рис 4.9.

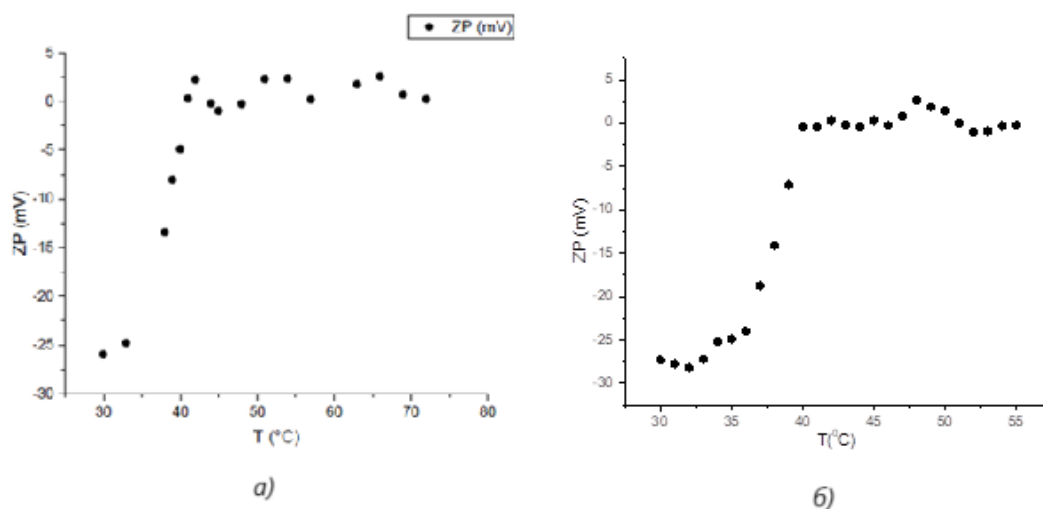


Рис.4.9. Температурна залежність дзета-потенціалу ZP для водно-сольових розчинів альбуміну (а) та фібриногену (б) при $pH=7.4$ і концентрації 0.075 моль/л натрій хлориду.

Як видно з рисунку, величина дзета-потенціалу альбуміну та фібриногену при досягненні деякої температури стрімко зростає з -27 мВ при 30 °C майже до нуля при 42 °C. За температур $T > 42$ °C дзета-потенціал практично дорівнює нулю, що подібно стану розчину в ізоелектричній точці. Для виявлення причин такого характеру температурної залежності дзета-потенціалу розглянемо як змінюється гідродинамічний радіус білків за зміни температури розчину.

В роботах [63-64] було виконано визначення гідродинамічного радіусу молекул альбуміну (див. Рис. 4.10а) та фібриногену (Рис. 4.10б) за різних температур.

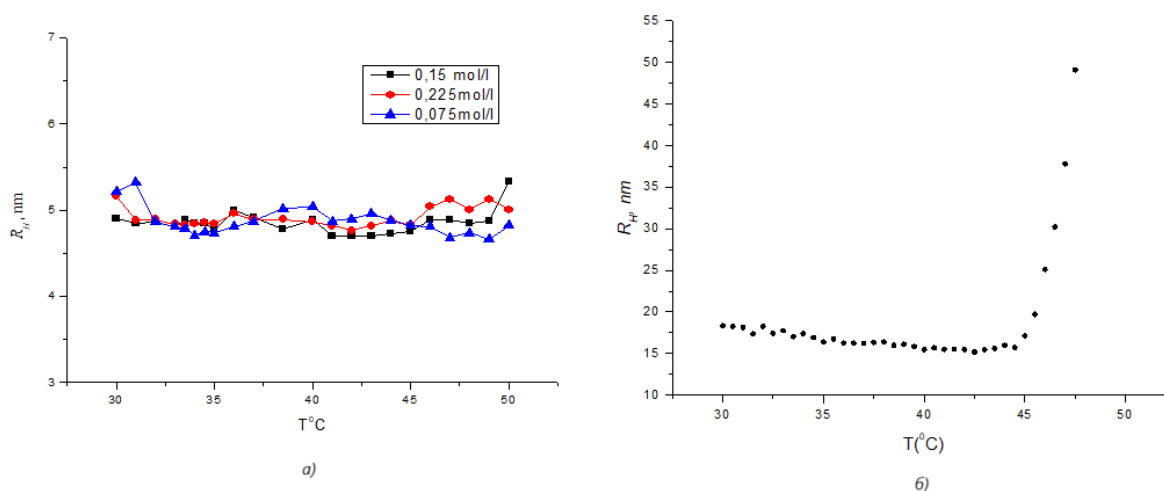


Рис.4.10. Температурна залежність гідродинамічного радіусу альбуміну (а) та фібриногену (б)

З Рис. 4.10 видно, що в широкому інтервалі температур гідродинамічний радіус альбуміну і фібриногену є незмінним. Як бачимо, при зміні температури змінюються тільки електрофізичні властивості альбуміну і фібриногену. Лінійні розміри розглянутих білків залишаються незмінними.

Проаналізуємо температурну залежність дзета-потенціалу альбуміну та фібриногену, представлені на Рис. 4.9. Важливо зазначити, що дзета-потенціал як альбуміну, так і фібриногену, прямує до нуля, майже за однієї температури $T \approx 42^\circ\text{C}$. У роботах [67] було показано, що ця температура ділить область рідкого стану води на два інтервали: $(T_r < T < T_r + 42^\circ)$ та $(T_r + 42^\circ < T < T_c)$

Звернемо увагу на те, що поведінка дзета-потенціалу поблизу $T_H = 42^\circ\text{C}$ аналогічна поведінці намагніченості поблизу критичної точки Кюрі-Вейса T_{CW} магнетика [68]. Дійсно,

$$m = \begin{cases} 0, & T > T_{CW}, \\ \neq 0, & T < T_{CW}. \end{cases} \quad (4.17)$$

Поведінка дзета-потенціалу є такою ж:

$$\zeta \approx \begin{cases} 0, & T > T_H, \\ \neq 0, & T < T_H. \end{cases} \quad (4.18)$$

де T_H ідентифікується з 42°C і може бути названа особливою точкою для підсистеми іонів, що реагують на особливості теплового руху у воді.

Згідно теорії Ландау для феромагнетика [31], термодинамічний потенціал феромагнетика є функцією трьох параметрів $f_L = f_L(\tau, h, \varphi)$. Тут $\tau = \frac{T - T_p}{T_p}$ – приведена температура, $T_p = T_{CW}$, h – напруженість зовнішнього магнітного поля, $\varphi = m$ – параметр порядку.

Згідно моделі Ландау для феромагнетика, термодинамічний потенціал системи має наступний вигляд:

$$f_L(\tau, h, \varphi) \approx f_0 + \frac{a(h, \tau)}{2} \varphi^2 + \frac{b(h, \tau)}{4} \varphi^4 \quad (4.19)$$

Оскільки з даної моделі випливає наявність критичної температури фазового переходу, то подібну модель можна застосувати і для опису фазового переходу у розчині альбуміну, поведження якого є подібним до поведінки феромагнетика. Поведінка намагніченості є подібною до поведінки дзета-потенціалу, тому останній можна також ідентифікувати як параметр порядку φ . Отже,

$$\varphi = \begin{cases} M & \text{— у випадку феромагнетика} \\ \zeta & \text{— для водного розчину альбуміну} \end{cases} \quad (4.20)$$

У рамках теорії Ландау отримаємо наступну температурну залежність дзета-потенціалу альбуміну:

$$\varphi = \begin{cases} 0, & \tau > 0 \\ \pm \sqrt{-\tau/a}, & \tau < 0. \end{cases} \quad (4.21)$$

Тут $\tau = \frac{T-T_p}{T_p}$ – приведена температура, T_p - характеристична температура, яка співпадає з особливою точкою $T_p = T_H = 315 \text{ K}$ (42° C), a – деяка константа.

Порівнюючи результат

$$\zeta(\tau) = \sqrt{-\tau/a} \quad (4.22)$$

з температурною залежністю дзета-потенціалу в [], ми можемо знайти коефіцієнт a .

В околі критичної точки параметр порядку може бути представлений рівністю:

$$\varphi = \frac{h}{\tau} \quad (4.23)$$

За віддалення від критичної точки дана залежність описується виразом

$$\varphi = th(\kappa h + \frac{\varphi}{\tau}). \quad (4.24)$$

Межі застосування теорії Ландау для фазових переходів другого роду представлено на Рис. 4.11.

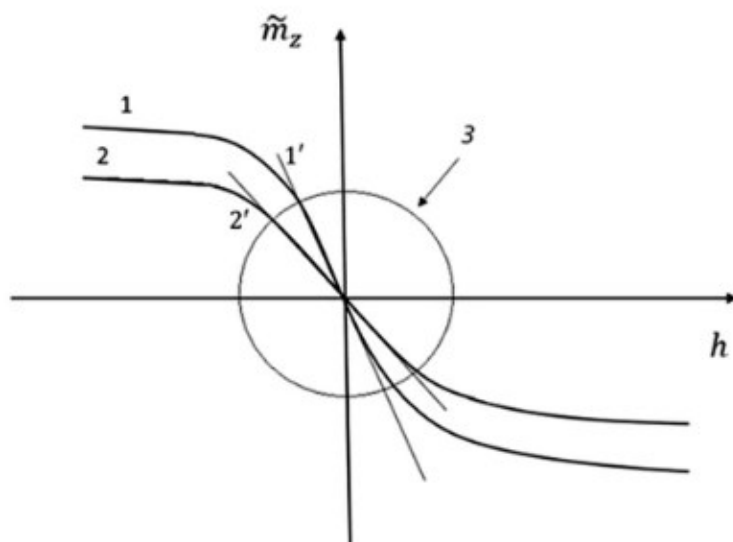


Рис.4.11. Межі застосування теорії Ландау

Досягнення дзета-потенціалом альбуміну у водному розчині значень, близьких до нуля при досягненні температури T_H , свідчить про те, що в околі даної температури а) подвійний електричний шар перестає існувати, або б) шар Штерна, який рухається разом з молекулою води, набуває такої товщини, що повністю екранує поле зарядженої молекули альбуміну і як наслідок, на площині ковзання подвійного шару потенціал дорівнює нулю. Можна припустити, що останнє можливо внаслідок зменшення в'язкості води при переході у аргоноподібний стан.

Таким чином, при досягненні температури T_H подвійний електричний шар навколо молекули альбуміну руйнується. Можна припустити, що властивості та структура альбуміну еволюційно підлаштувались до властивостей та структури води. Таке ж саме підлаштування відбувалось і по відношенню до всіх інших протеїнів типу фібриногену, гамма-глобуліну та ін. Внаслідок цього зникнення впорядкування теплового руху молекул води при температурі $T > T_H$ повинно супроводжуватись зміною впорядкування електрофізичних властивостей, зокрема, дзета-потенціалу при температурах вище T_H . Внаслідок цього дзета-потенціал за $T > T_H$ приймає нульове значення.

В цьому відношенні температура T_H по відношенню до дзета-потенціалу відіграє ту ж роль, що й критична температура Кюри-Вейса по відношенню до

впорядкування спінової підсистеми у феромагнетику.

4.11. Асиметрія залежності дзета-потенціалу від рН-індексу

Як було зазначено вище, характер залежності дзета-потенціалу від водневого показника нагадує характер залежності намагніченості парамагнетика, чи феромагнетика від напруженості зовнішнього магнітного поля (Рис.4.8б):

$$m = th\left(\frac{\gamma H}{k_B T}\right). \quad (4.25)$$

У згоді з цим величина дзета-потенціалу як функція pH виявляється подібною:

$$\zeta = -\zeta_0 th(\kappa(pH - pH_0)). \quad (4.26)$$

Функція (6) є симетричною відносно точки pH_0 , тобто задовольняє загальній умові

$$f(-x) = -f(x). \quad (4.27)$$

Тут слід додати, що на відміну від залежності намагніченості від зовнішнього поля, формула (7) для дзета-потенціалу є лише наближеною. За порушення умови (8) доцільним є введення міри відхилення

$$\Delta f = f(x) + f(-x) \quad (4.28)$$

З Рис. 4.8а видно, що умова (8) для дзета-потенціалу порушується, права та ліва гілки графіка не є симетричними відносно точки $pH = pH_0$. При цьому трьом залежностям дзета-потенціалу, від pH які позначені на Рис. 4.8а цифрами 1, 2 і 3, відповідають наступні значення κ , ζ_0 і pH_0 (див. Табл.4.1)

Таблиця 4.1.

Параметри апроксимації залежності дзета-потенціалу від показника рН

Номер кривої	Ліва вітка графіка $\zeta(pH)$, отриманого в	Права вітка графіка $\zeta(pH)$, отриман
--------------	---	---

	[Жачимська]			ого в [Жачимс ька]		
	κ	ζ_0	pH_0	κ	ζ_0	pH_0
1	0.54	53.3	5.1	0.54	53.3	5.1
2	0.39	60	5.1	0.63	40	5.1
3	0.45	35	5.1	0.54	23.5	5.1

Можна очікувати, що залежність дзета-потенціалу від водневого показника формують процеси, подібні до тих, що відбуваються при намагнічуванні магнетика – середня орієнтація магнітних моментів у феромагнетику визначається розподілом Больцмана. Функцією розподілу Больцмана також визначається розподіл електричного заряду навколо зарядженої молекули альбуміну. Таким чином, явище намагнічення магнетика та утворення подвійного електричного шару мають спільну рису – вони є результатом впорядкування системи під дією поля (зовнішнього магнітного поля – у випадку магнетика, і електростатичного поля, утвореного зарядженою макромолекулою альбуміну – у випадку формування дзета-потенціалу альбуміну). В обох випадках можна помітити симетрію відносно деякої точки, в якій ступінь впорядкованості (намагніченість – у випадку магнетика, дзета-потенціал – у випадку розчину альбуміну) дорівнює нулю – система є абсолютно неупорядкованою, ентропія в цій точці досягає максимального значення. Також в обох системах відбувається насичення – досягнення вказаними вище величинами певного значення, яке з подальшою зміною зовнішнього поля (у випадку розчину альбуміну – водневого показника) залишається незмінним. Останній факт також свідчить про те, що дзета-потенціал, так само як і намагніченість, можна розглядати як ступінь впорядкованості системи, або параметр порядку.

Однак, як зазначалося вище, на відміну від залежності $M(H)$, ліва і права гілка експериментальної залежності $\zeta(pH)$ не є симетричними, як видно з Рис. 1а.

Розглянемо величину

$$\Delta\zeta_a(pH - pH_0) = \left(\zeta_0^{(r)} th(\kappa_r(pH - pH_0)) - \zeta_0^{(l)} th(\kappa_l(pH - pH_0)) \right), \quad (4.29)$$

Яка є функцією $(pH - pH_0)$, ми отримаємо міру асиметрії експериментальних кривих (Рис.4.12). Тут $\zeta_0^{(r)}$, κ_r , $\zeta_0^{(l)}$, κ_l - коефіцієнти, які відповідають правій та лівій гілці графіка. Функції $\Delta\zeta_1, \Delta\zeta_2$ та $\Delta\zeta_3$ відповідають кривим 1, 2 і 3 на Рис 37а.

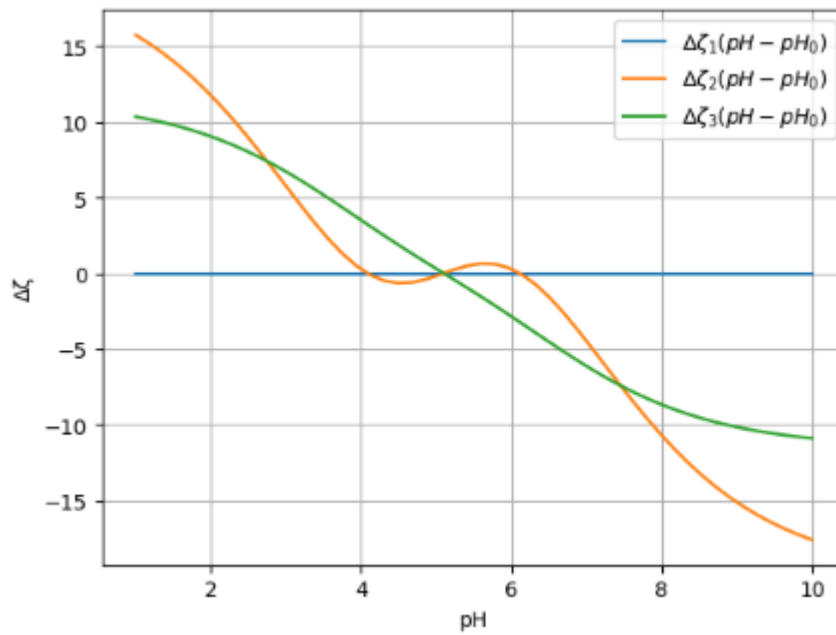


Рис. 4.12. Залежність міри асиметричності $\Delta\zeta_a$ значень дзета-потенціалу від різниці водневих показників $pH - pH_0$

З Рис. 4.12 можна побачити, що 1) за найнижчої концентрації ($n_s^{(1)} = 0.6 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) відхилення дзета-потенціалу від (4.26) практично відсутнє, 2) найбільш значне відхилення від залежності (4.26) відбувається при $n_s^{(2)} = 1.8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, отже збільшення концентрації солі веде до немонотонного росту відхилення від теоретичної формули (4.26).

Відносне відхилення від теоретичної залежності (4.26), що описується формулою

$$\xi_a^{(i)} = \frac{\Delta\zeta_a^{(i)}(pH - pH_0)}{(\zeta_0^{(l)} + \zeta_0^{(r)})/2}, \quad (4.30)$$

не перевищує 30% .

Отже, застосовність формули (4.26) для опису дзета-потенціалу як функції $pH - pH_0$ є виправданою.

4.12. Фізична інтерпретація pH_0

Важливою обставиною, яку ми використовуємо в різних частинах цієї роботи, є сферична симетрія електричного поля, яке утворюється зарядами з шару Штерна. Треба зазначити, що поля утворюються відносно невеликою кількістю зарядів H^+ , які утворюють шар Штерна на поверхні альбуміну, або потрапляють в об'єм макромолекули альбуміну. Причиною формування сферично-симетричного поля є обертання макромолекул альбуміну, яке призводить до усереднення кутової залежності електричного поля.

Дійсно, згідно даних статистичної фізики, кутова швидкість обертання макромолекул альбуміну визначається формулою

$$\omega = \sqrt{\frac{k_B T}{I}}, \quad (4.31)$$

де

$$I = \frac{4\pi}{3} \rho \int_0^{r_a} r^5 dr = \frac{1}{5} m_a r_a^2 -$$

момент інерції молекули альбуміну, яка моделюється кулею.

Ми приймаємо, що $m_a = 6.5 \cdot 10^4$ а.о. [14], $r_a = 4 \cdot 10^{-7}$ см, згідно [69]. У такий спосіб ми знаходимо, що

$$\omega \approx 10^8 \text{ с}^{-1}. \quad (4.32)$$

Завдяки цьому ми будемо вважати, що електричне поле навколо макромолекули альбуміну є симетричним навіть у випадку, коли $z_a \sim 1$.

Отримаємо оцінку заряду альбуміну в ізоелектричній точці, де pH приймає значення:

$$pH_0 = 5.1. \quad (4.33)$$

Середнє значення концентрації альбуміну в плазмі крові складає $c_a =$

$1.5 \cdot 10^{-5}$, що відповідає чисельній густині $0.5 \cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$. Чисельна густина води дорівнює $n_w \approx 3 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$. Звідси випливає, що молярна концентрація альбуміну дорівнює:

$$c_a = n_a / n_w \approx 1.67 \cdot 10^{-5} \quad (4.34)$$

Якщо до молекули альбуміну приєднується тільки один іон H^+ ми отримаємо наступне значення pH :

$$pH_1(z_{H^+}^{(1)}) = -\lg c_a = 5 - \lg 1.67 = 4.78 \quad (4.35)$$

Цей результат є близьким до значення $pH_0 = 5.1$ в ізоелектричній точці водного розчину альбуміну.

Звідси випливає, що середнє значення z_{H^+} іонів H^+ , приєднаних до молекули альбуміну, та яке відповідає $pH_0 = 5.1$, дорівнює:

$$pH_0 = -\lg z_{H^+} - \lg c_a = 5.1, \quad (4.36)$$

звідки отримуємо

$$z_{H^+} \approx 0.73 \quad (4.37)$$

Тоді у випадку рівності нулю дзета-потенціалу молекула альбуміну набуває середнє значення заряду, таке, що на десять молекул альбуміну припадає сім іонів водню. Це можливо, адже позитивний заряд альбуміну компенсується негативним зарядом іонів з розчину, що оточують альбумін.

4.13. Висновки розділу

У даному розділі було отримано наступні результати:

- Побудовано коміркову модель для розчинів дзета-потенціалу альбуміну та виявлено межі її застосування;
- З підвищенням концентрації солі відбувається стрімке зменшення дзета-потенціалу внаслідок збільшення екранування зарядку макромолекули йонами солі;
- Зі зменшенням концентрації альбуміну у 1.5 рази дзета-потенціал змінюється несуттєво, що можна пояснити зменшенням взаємного впливу молекул альбуміну;
- За відносних концентрацій солі $\tilde{n}_s > 0.8$ дзета-потенціал не залежить від концентрації альбуміну.

Основні результати цього розділу викладені у публікації автора [61].

ВИСНОВКИ

- Формування показника кислотно-лужного балансу обумовлено в першу чергу бінарними зіткненнями молекул води.
- На основі рівнянь статистичної фізики і термодинаміки було отримано виконано оцінку зміни показника рН води при розчиненні в ній вуглекислого газу. Отриманий результат добре узгоджується з експериментом.
- Наявність короткотермфінових водневих зв'язків є причиною відхилення КС води від КС аргону
- Показано, що у водному розчині альбуміну відбувається явище, подібне до фазового переходу 2-го роду при $T = T_H$, яка співпадає з температурою динамічного фазового переходу у воді.
- У роботі показано, що існування короткочасних водневих зв'язків у рідкій воді визначається кількома факторами:
- геометричною невідповідністю між структурою водневих зв'язків і щільністю рідкої води;
- нестабільністю поперечних коливань водневих зв'язків, що сприяє

димеризації молекул, у більш загальному випадку — утворенню кластерів молекул води.

- Наслідком короткочасного існування водневих зв'язків є: подібність температурних залежностей питомого об'єму води та аргону; близькі значення в'язкості води та інших низькомолекулярних рідин.
- Побудовано коміркову модель для розчинів дзета-потенціалу альбуміну та виявлено межі її застосування;
- З підвищенням концентрації солі відбувається стрімке зменшення дзета-потенціалу внаслідок збільшення екранування зарядку макромолекули йонами солі;
- Зі зменшенням концентрації альбуміну у 1.5 рази дзета-потенціал змінюється несуттєво, що можна пояснити зменшенням взаємного впливу молекул альбуміну.

ПОДЯКИ

На завершення висловлюю щиру вдячність моєму науковому керівнику — професору, доктору фізико-математичних наук Маломужу Миколі Петровичу за цінні поради, підтримку та постійну увагу до роботи, що значною мірою сприяли виконанню даного дослідження. Також висловлюю подяку Гоцульському Володимирі Яковичу, Хорольському Олексію Вікторовичу та співробітникам кафедри фізики та астрономії ОНУ імені І. І. Мечникова за підтримку та сприятливу наукову атмосферу.

Додаток А

Список публікацій здобувача

1. Столярик О. Д., Хорольський О. В. Вплив атмосферного вуглекислого газу на показник кислотно-лужного балансу водних розчинів хлориду натрію. Український фізичний журнал. 2022. Т. 67, № 7. С. 515–526.
DOI: <https://ujp.bitp.kiev.ua/index.php/ujp/article/view/2022487>
2. Столярик О. Д., Гуслістий А. А., Хорольський О. В. Температурна і концентраційна залежність дзета-потенціалу макромолекул альбуміну у водно-сольовому розчині згідно з комірковою моделлю. Український фізичний журнал. 2023. Т. 68, № 11. С. 742–749.
DOI: <http://jnas.nbu.gov.ua/article/UJRN-0001453854>
3. Гуслістий А. А., Столярик О. Д., Хорольський О. В. Подібність електрофізичних властивостей макромолекул альбуміну та магнітних властивостей парамагнетиків. Український фізичний журнал. 2025. Т. 70, № 7. С. 460.
DOI: <https://doi.org/10.15407/ujpe70.7.460>

Додаток Б

Апробація результатів дисертації

1. Хорольський О. В., Столярик О. Д. Моделювання дзета-потенціалу макромолекул сироваткового альбуміну у водно-сольових розчинах за допомогою коміркової моделі. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2023» (16–18 травня 2023 р., м. Львів). Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2025. URL:
<https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2023/files/Heureka2023.pdf>
2. Khorolskyi O., Fudulei N., Stoliaryk O., Zhang W. The effect of a dynamic phase transition in water on the electrophysical properties of aqueous albumin solutions. Матеріали XI Міжнародної конференції «Медична фізика – сучасний стан, проблеми, шляхи розвитку. Новітні технології», (25–27 вересня 2024, м. Київ). м. Київ, Україна, 2024. С. 255–260. URL:
https://conference.rb.knu.ua/all_book_2024.pdf
3. Столярик О. Д., Гуслістий, А. А. Хорольський О. В. Застосування коміркового підходу до моделювання електрофізичних властивостей водно-сольових розчинів альбуміну. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2025» (13–15 травня 2025 р., м. Львів). Львів : ЛНУ ім. Івана Франка, 2025. URL:
<https://physics.lnu.edu.ua/conferences/heureka2025/files/Heureka2025.pdf>
4. Stoliaryk O. D., Guslisty A. A., Khorolskyi O. V. Cellular approach to the zeta potential of aqueous-salt albumin solutions. V International Conference «Condensed Matter and Low Temperature Physics» (June 2–8, 2025, Kharkiv). Book of abstracts / D. E. Hurova, A. V. Dolbin, S. N. Shevchenko (eds). Kharkiv : B. Verkin ILTPE of NASU, 2025. P. 200.

Список використаних джерел

1. Волькенштейн, М. В. "Биофизика." (2012): Учебн. руководство, перераб. и доп. «Наука» - 592 стр.
2. Guyton A. C., Hall J. E. Textbook of Medical Physiology. 13th ed. Philadelphia: Elsevier, 2016.
3. Бейтс, Р. "Определение pH. Теория и практика." Изд. 2-е, испр. Изд. «Химия» (1968), - 400 стр.
4. Baker J. M., Doran P. M. Cell growth and metabolism in mammalian cell culture under altered pH conditions // Biotechnology and Bioengineering. 2007. Vol. 98, No. 2. P. 540–550.
5. Aragones J. L., Sanz E., Vega C. Solubility of NaCl in water by molecular simulation revisited // The Journal of Chemical Physics. 2012. Vol. 136, No. 24. P. 244508. DOI: 10.1063/1.4728163.
6. Cloern J. E. Our Evolving Conceptual Model of the Coastal Eutrophication Problem // Marine Ecology Progress Series. 2001. Vol. 210. P. 223–253. DOI: 10.3354/meps210223.
7. Bates R. G. Determination of pH: Theory and Practice. 2nd ed. New York : Wiley, 1973. 479 p.
8. Marshall W. L., Franck E. U. Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10 000 bars. New international formulation and its background // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1981. Vol. 10, No. 2. P. 295–304.
9. Peters T. Jr. All About Albumin: Biochemistry, Genetics, and Medical Applications. San Diego : Academic Press, 1996. 432 p.
10. Stewart P. A. Modern Quantitative Acid-Base Chemistry. New York : Elsevier, 1983. 286 p.
11. Wetzel R. G. Limnology: Lake and River Ecosystems. 3rd ed. San Diego : Academic Press, 2001. 1006 p.
12. Marshall W. L., Franck E. U. Ion product of water substance, 0–1000 °C, 1–10 000 bars. New international formulation and its background // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 1981. Vol. 10, No. 2. P. 295–304.

13. Pitzer K. S. Thermodynamics of electrolytes. I. Theoretical basis and general equations // The Journal of Physical Chemistry. 1973. Vol. 77, No. 2. P. 268–277.
14. Covington A. K., Bates R. G., Durst R. A. Definition of pH scales, standard reference values, measurement of pH and related terminology // Pure and Applied Chemistry. 1985. Vol. 57, No. 3. P. 531–542.
15. Zheng W., Chen X., Wang Y. Effect of temperature and salt concentration on pH values of aqueous solutions // Journal of Solution Chemistry. 2011. Vol. 40, No. 3. P. 523–535.
16. Эйзенберг, Д., и В. Кауфман. "Структура и свойства воды/Под ред." ВВ Богородского: Пер. с англ. Л.: Гидрометеиздат (1975).
17. P. Debye, E. Huckel. The theory of electrolytes. I. The lowering of the freezing point and related occurrences. Phys Z. 24: 185-206 (1923).
18. Ландау, Л. Д., Питаевский, Л. П., & Лифшиц, Е. М. (1976). *Статистическая физика*. Наука.
19. Никольский, Борис Петрович. *Справочник химика*. Рипол Классик, 2014.
20. S.S. Dukhin. Electrical Conductivity And Electrokinetic Properties Of Dispersed Systems (Naukova Dumka, 1975) (in Russian).
21. I.V. Savitsky. Biological Chemistry (Vyshcha Shkola, 1982) (in Russian).
22. Д.В. Сівухін. Загальний курс фізики Т. 3. Електрика: підруч. для студ. вищих навч. закл. (Наука, 1989).
23. М.О. Мchedlov-Петросян. Основы колоїдної хімії: фізико-хімія дисперсних систем і поверхневих явищ: підруч. для студ. вищих навч. закл. (Харків, 2004). [ISBN 966-623-288-X]
24. К.В. Федорова. Оптичні властивості макромолекул білків та ферментів у водних розчинах, які містять металічні іони. Дис. . . . канд. фіз.-мат. н.: 01.04.05 (Москва, 2016).
25. V. Souza, A. Pires Ordine, I. C. S. Fraga, M. A. Getrouw, P. P. Borges, J. C. Damasceno and P. R. G. Couto. Effect of NaCl and HCl concentrations on primary pH measurement for the certification of standard materials. Braz. Arch. Biol. Technol. 49(Special), 79 (2006). (10.1590/S1516-89132006000200013)

- 26.D.A. Story, P. Thistlethwaite, R. Bellomo. The Effect of PVC Packaging on the Acidity of 0.9 % Saline. *Anaesthesia and Intensive Care*, 28(3), 287–292 (2000). (doi: 10.1177/0310057x0002800306)
- 27.B. A. Reddi. Why Is Saline So Acidic (and Does It Really Matter?) *Int. J. Med. Sci.* 10(6), 747-750 (2013). (doi: 10.7150/ijms.5868)
28. G. Hinds, P. Cooling, A. Wain, S. Zhou, A. Turnbull. Technical Note: Measurement of pH in concentrated brines. *Corrosion* 65, 635 (2009). (doi: 10.5006/1.3319089)
29. J. Crolet, M. Bonis. pH measurements in aqueous CO₂ solutions under high pressure and temperature. *Corrosion* 39, 39 (1983). (doi: 10.5006/1.3580813)
- 30.P. Debye, E. Huckel. The theory of electrolytes. I. The lowering of the freezing point and related occurrences. *Phys Z.* 24: 185-206 (1923).
31. Ландау, Л. Д., Питаевский, Л. П., & Лифшиц, Е. М. (1976). *Статистическая физика*. Наука.
32. Никольский, Борис Петрович. *Справочник химика*. Рипол Классик, 2014.
33. Tomchuk O. V., Bulavin L. A., Aksenov V. L., Garamus V. M., Ivankov O. I., Vul' A. Yu., Dideikin A. T., Avdeev M. V. Small-angle scattering from polydisperse particles with a diffusive surface // *Journal of Applied Crystallography*. 2014. Vol. 47, № 2. P. 642–648. DOI: 10.1107/S1600576714001216.
- 34.Kyzyma E. A., Tomchuk A. A., Bulavin L. A., Petrenko V. I., Almásy L., Korobov M. V., Volkov D. S., Mikheev I. V., Koshlan I. V., Koshlan N. A., Bláha P., Avdeev M. V., Aksenov V. L. Structure and toxicity of aqueous fullerene C60 solutions // *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015. Vol. 9, № 1. P. 1–8. DOI: 10.1134/S1027451015010127.
- 35.Petrenko V. I., Artykulnyi O. P., Bulavin L. A., Almásy L., Garamus V. M., Ivankov O. I., Grigoryeva N. A., Vekas L., Kopcansky P., Avdeev M. V. On the impact of surfactant type on the structure of aqueous ferrofluids // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2018. Vol. 541. P. 222–226. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2017.03.054.

36. Oleinikova A., Bulavin L., Pipich V. Critical anomaly of shear viscosity in a mixture with an ionic impurity // *Chemical Physics Letters*. 1997. Vol. 278. P. 121–125. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00945-7.
37. Souza V., Pires Ordine A., Fraga I. C. S., Getrouw M. A., Borges P. P., Damasceno J. C., Couto P. R. G. Effect of NaCl and HCl concentrations on primary pH measurement for the certification of standard materials // *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2006. Vol. 49, Special Issue. P. 79–84. DOI: 10.1590/S1516-89132006000200013.
38. Fogh-Andersen N., Bjerrum P. J., Siggaard-Andersen O. Ionic binding, net charge, and Donnan effect of human serum albumin as a function of pH // *Clinical Chemistry*. 1993. Vol. 39, № 1. P. 48–52. DOI: 10.1093/clinchem/39.1.48.
39. Bosma J. C., Wesselingh J. A. pH dependence of ion-exchange equilibrium of proteins // *AIChE Journal*. 1998. Vol. 44, № 11. P. 2399–2409. DOI: 10.1002/aic.690441108.
40. Mapiour M., Abdelrasoul A. Critical influences of plasma pH on human protein properties for modeling considerations: size, charge, conformation, hydrophobicity, and denaturation // *Journal of Composites Science*. 2023. Vol. 7, № 1. Art. 28. DOI: 10.3390/jcs7010028.
41. Baler K., Martin O. A., Carignano M. A., Ameer G. A., Vila J. A., Szleifer I. Electrostatic unfolding and interactions of albumin driven by pH changes: a molecular dynamics study // *Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118. P. 921–930. DOI: 10.1021/jp409936v.
42. Khorolskyi O. V., Moskalenko Y. D. Calculation of the macromolecular size of bovine serum albumin from the viscosity of its aqueous solutions // *Ukrainian Journal of Physics*. 2020. Vol. 65, № 1. P. 41–46. DOI: 10.15407/ujpe65.1.41
43. Buckingham R. A. The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon // *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 1938. Vol. 168, № 933. P. 264–283.
44. Rieth M. *Nano-engineering in Science and Technology: An Introduction to the World of Nano-design*. Singapore : World Scientific Publishing Company, 2003. 450 p. ISBN 9789812380746.

45. Berendsen H. J. C., Grigera J. R., Straatsma T. P. The missing term in effective pair potentials // *Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91, № 24. P. 6269–6271. DOI: 10.1021/j100308a038.
46. Jorgensen W. L., Chandrasekhar J., Madura J. D., Impey R. W., Klein M. L. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water // *Journal of Chemical Physics*. 1983. Vol. 79. P. 926–935. DOI: 10.1063/1.445869.
47. Jorgensen W. L. Transferable intermolecular potential functions for water, alcohols, and ethers. Application to liquid water // *Journal of the American Chemical Society*. 1981. Vol. 103. P. 335–340. DOI: 10.1021/ja00392a016.
48. Odutola J. A., Dyke T. R. Partially deuterated water dimers: Microwave spectra and structure // *Journal of Chemical Physics*. 1980. Vol. 72. P. 5062–5070. DOI: 10.1063/1.439795.
49. Bergmann U., Di Cicco A., Wernet P., Principi E., Glatzel P., Nilsson A. Nearest-neighbor oxygen distances in liquid water and ice observed by x-ray Raman based extended x-ray absorption fine structure // *Journal of Chemical Physics*. 2007. Vol. 127. Art. 174504. DOI: 10.1063/1.2784123.
50. Voloshin V. P., Naberukhin Yu. I. Hydrogen bond lifetime distributions in computer-simulated water // *Journal of Structural Chemistry*. 2009. Vol. 50. P. 78–89. DOI: 10.1007/s10947-009-0010-6.
51. Naberukhin Yu. I., Voloshin V. P. Distributions of hydrogen bond lifetimes in instantaneous and inherent structures of water // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 2009. Vol. 223. P. 1119–1131. DOI: 10.1524/zpch.2009.6062.
52. Voloshin V. P., Naberukhin Yu. I., Malenkov G. G. Percolation analysis of the network of hydrogen water connections: the dyeing of connections on time of life and energy // *Structural Dynamics of Molecular Systems*. 2011. Vol. 10. P. 12–18.
53. Махлайчук П. В. Роль водневих зв'язків у формуванні властивостей води : автореф. дис. ... канд. фіз.-мат. наук : 01.04.02. Одеса, 2013. 20 с.
54. Berendsen H. J. C., van der Velde G. A. Molecular dynamics and Monte Carlo calculations on water // *CECAM Report of Workshop on Molecular Dynamics and Monte Carlo Calculations on Water* / ed. H. J. C. Berendsen. CECAM, 1972.

55. Umeyama H., Morokuma K. The origin of hydrogen bonding. An energy decomposition study // *Journal of the American Chemical Society*. 1977. Vol. 99, № 5. P. 1316–1332. DOI: 10.1021/ja00447a007.
56. Schütz M., Brdarski S., Widmark P.-O., Lindh R., Karlström G. The water dimer interaction energy: convergence to the basis set limit at the correlated level // *Journal of Chemical Physics*. 1997. Vol. 107, № 12. P. 4597–4608. DOI: 10.1063/1.474820.
57. Wagner W., Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2002. Vol. 31. P. 387–535. DOI: 10.1063/1.1461829.
58. Kulinskii V. L., Malomuzh N. P. Dipole fluid as a basic model for the equation of state of ionic liquids in the vicinity of their critical point // *Physical Review E*. 2003. Vol. 67. Art. 011501. DOI: 10.1103/PhysRevE.67.011501.
59. Bulavin L. A., Malomuzh N. P. Upper temperature limit for the existence of the alive matter // *Journal of Molecular Liquids*. 2006. Vol. 124. P. 136–139. DOI: 10.1016/j.molliq.2005.11.027.
60. Fisenko A. I., Malomuzh N. P. To what extent is water responsible for the maintenance of the life for warm-blooded organisms? // *International Journal of Molecular Sciences*. 2009. Vol. 10. P. 2383–2410. DOI: 10.3390/ijms10052383.
61. Guslisty A. A., Stoliaryk O. D., Khorolskyi O. V. Similarity between the electrophysical properties of albumin macromolecules and magnetic properties of paramagnets // *Ukrainian Journal of Physics*. 2025. Vol. 70, № 7. P. 460–467. DOI: 10.15407/ujpe70.7.460.
62. Malomuzh N. P., Makhlaichuk V. N., Makhlaichuk P. V., Pankratov K. N. Cluster structure of water in accordance with the data on dielectric permittivity and heat capacity // *Journal of Structural Chemistry*. 2013. Vol. 54. P. S205–S210. DOI: 10.1134/S0022476613080039.
63. Okada K., Yao M., Hiejima Y., Kohno H., Kajihara Y. Dielectric relaxation of water and heavy water in the whole fluid phase // *Journal of Chemical Physics*. 1999. Vol. 110. P. 3026–3036. DOI: 10.1063/1.477897.

64. Pruppacher H. R. Self-diffusion coefficient of supercooled water // Journal of Chemical Physics. 1972. Vol. 56. P. 101–107. DOI: 10.1063/1.1676831.
65. Simpson J. H., Carr H. Y. Diffusion and nuclear spin relaxation in water // Physical Review. 1958. Vol. 111. P. 1201–1202. DOI: 10.1103/PhysRev.111.1201.
66. Fisenko A. I., Malomuzh N. P., Oleynik A. V. To what extent are thermodynamic properties of water argon-like? // Chemical Physics Letters. 2008. Vol. 450. P. 297–301. DOI: 10.1016/J.CPLETT.2007.11.036.
67. Malomuzh N. P., Shakun K. S. Collective components of self-diffusion in liquids // Physics-Uspekhi. 2021. Vol. 64. P. 157–176. DOI: 10.3367/UFNe.2020.05.038759.
68. Makhlaichuk V. N., Malomuzh N. P. Manifestation of cluster excitations in dielectric properties of water vapor and liquid water as well as their heat capacity // Journal of Molecular Liquids. 2018. Vol. 253. P. 83–89. DOI: 10.1016/j.molliq.2018.01.018.
69. Stoliaryk O. D., Khorolskyi O. V. Influence of atmospheric carbon dioxide on the acid-base balance in aqueous sodium chloride solutions // Ukrainian Journal of Physics. 2022. Vol. 67, № 7. P. 515–521. DOI: 10.15407/ujpe67.7.515.