

ПРОСТРАНСТВЕННАЯ СЕТКА ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ В ЖИДКОСТЯХ И РАСТВОРАХ

М.Н.Родникова

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Дано определение и рассмотрены особенности трехмерной сетки водородных связей в жидкостях, определяющие физико-химические свойства растворителей, обладающих такой сеткой, и процессы, происходящие в их растворах. Предложены механизмы подвижности частиц, составляющих пространственную сетку Н-связей, и сольвофобных эффектов в растворах неэлектролитов.

Под пространственной сеткой Н-связей в жидкостях и растворах мы понимаем трехмерную, близкую к тетраэдричности сетку водородных связей. Она обладает рядом особенностей, которые с одной стороны связаны с тем, что это сетка водородных связей и все особенности Н-связей ей присущи, с другой - это сетка в жидкости, поэтому она обладает и основным свойством жидкости - высокой подвижностью частиц с сильным взаимодействием в конденсированной фазе. Сетка близка к тетраэдричности потому, что это сетка водородных связей, которые образуют электроотрицательные атомы, склонные к sp^3 - гибридизации орбиталей. И, наконец, данная сетка выступает как целое, обуславливая особенности физико-химических свойств растворителей, обладающих ею, и процессов происходящих в их растворах.

Для образования пространственной сетки Н-связей необходимо, чтобы в молекуле было не меньше двух центров донорности и двух центров акцепторности протонов. К таким веществам относится вода, диамины, диолы, аминспирты, пероксид водорода, гидразин, серная и фосфорная кислоты, глицерин и ряд других растворителей, молекулы которых отвечают указанным условиям [1].

Пространственная сетка Н-связей характеризуется энергиями, временами жизни и фуркатностью водородных связей, образующих ее, а также степенью связанности, т.е. числом дефектов, мешающих сетке функционировать как целое. Дефекты могут быть разного происхождения. Они могут быть связаны с разной ориентацией молекул, разным числом Н-связей на молекулу, наличием углеводородного мостика в молекуле и др.

Трехмерные сетки Н-связей в жидкости принципиально отличаются от аналогичных сеток в кристаллах, поэтому применение к их описанию кристаллохимических понятий неприемлемо. Трехмерная сетка Н-связей может быть описана топологическими методами, такими, как теория графов [2, 3], или описанием межчастичного пустого пространства многогранниками Вороного или симплексами Делоне [3, 4], теорией перколяции, устанавливающей перколяционный порог - число Н-связей на молекулу, выше которого система становится связанной в сетку [5, 6]. Например, для воды это число составляет 1,6 [7]. Вода находится за порогом перколяции во всем диапазоне жидкого состояния от 231К до 553К, включая переохлажденную и перегретую воду [8]. Теория перколяции указывает на неравномерную связанность молекул в сетке жидкой воды и на наличие в ней образований с плотностью, меньшей, чем общая плотность воды при данной температуре [6, 9]. Детально этот вопрос рассмотрен во многих работах по компьютерному моделированию [10, 11, 12, 13]. Мы не будем здесь подробно рассматривать все указанные работы. Нас будет интересовать проявление пространственной сетки как целого, ее влияние как на физико-химические свойства жидкостей, обладающих ею, так и на процессы, происходящие в их растворах. Укажем, что основная литература относится, безусловно, к воде. Мы же кроме воды будем рассматривать и другие растворители, обладающие пространственной сеткой Н-связей. Вода имеет наиболее совершенную сетку водородных связей, т.е. дефекты ее сетки связаны только с тепловым движением ее молекул. Это самая маленькая трехатомная молекула, строение которой не вносит дефектов в сетку Н-связей - в ней нет ни углеводородных мостиков, ни внутримолекулярных Н-связей.

Отметим, что такие аномалии жидкой воды, как температурные зависимости плотности, изотермической сжимаемости, теплоемкости при постоянном давлении, термического коэффициента объемного расширения, зависимости вязкости и коэффициента самодиффузии от давления при сравнительно невысоких температурах связаны не с наличием Н-связей, а именно с тетраэдрической направленностью связей при отсутствии явных дефектов пространственной сетки. Эти особенности вероятно можно найти и у других веществ, обладающих тетраэдричностью связей и рыхлой структурой кристаллических форм: жидкие галлий, германий, висмут [14, 15], кремний, фосфор и углерод [16].

Основные особенности пространственной сетки Н-связей были нами рассмотрены еще в 1992-1993 годах [1]. В данной статье мы несколько расширим предложенный нами подход и обоснуем его

новыми экспериментальными фактами, касающимися, в основном, трех рядов соединений, обладающих пространственной сеткой Н-связей - диаминов, диолов и аминокспиртов. Для первых представителей этих классов соединений: этилендиамина (Еп), этаноламина (МЕА) и этиленгликоля (Ег) наличие трехмерной сетки Н-связей в жидком состоянии доказано компьютерным моделированием [17]. Наличие пространственной сетки Н-связей в кристаллических фазах этих соединений было подтверждено рентгеноструктурным анализом [18, 19, 20]. Несмотря на то, что углеводородный мостик в молекуле этих соединений и способность к образованию внутримолекулярной водородной связи играют роль дефектов, пространственная сетка Н-связей этих растворителей выступает как целое, объясняя особенности их физико-химических свойств и ряд процессов, происходящих в их растворах.

Приведем основные свойства пространственной сетки Н-связей в жидкостях и растворах.

1. Устойчивость - способность передавать возмущения на весь объем.

С этим свойством сетки связано явление отрицательной сольватации -увеличение подвижности молекул растворителя вблизи достаточно больших однозарядных ионов.

2. Лабильность - широкое распределение по углам и расстояниям водородной связи без их разрыва, способность легко образовывать достаточно большие полости. Это свойство сетки обусловлено спецификой именно Н-связей. Большой полиморфизм и полиаморфизм твердой фазы воды связаны с этой особенностью сетки [21, 22]. В жидкости это свойство объясняет явление сольвофобной сольватации - сольватации нейтральных или слабо-заряженных частиц, приводящей к усилению водородных связей между молекулами растворителя [23]. Именно лабильность ответственна за возможность легко образовывать достаточно большие полости, способные принять сольвофобную частицу или сольвофобную часть молекулы [1, 24].

3. Упругость - стремление сетки к сохранению первоначальной конфигурации, способность выталкивать примеси к местам дефектов сетки и объединять их вместе, уменьшая сольвофобную поверхность, обуславливая как бы микрорасслаивание на сетке. С этим свойством пространственной сетки Н-связей связано такое явление как сольвофобное взаимодействие, предполагающее наименьший контакт растворенных частиц с растворителем [1, 25, 26, 27]; модель структуры воды, предложенная Ю.И.Наберухиным - глобулы в среде ослабленных Н-связей [28], микрогетерогенность сильновязких жидкостей [29] и др., т.е. те экспериментальные и теоретические данные, которые связаны с неравномерным распределением растворенных частиц и дефектов сетки [30, 31].

4. Скоррелированность различных видов движений частиц, составляющих пространственную сетку водородных связей.

Укажем физико-химические свойства растворителей, обусловленные наличием пространственной сетки водородных связей.

1. Малая изотермическая сжимаемость и малый термический коэффициент объемного расширения.
2. Большая скорость ультразвука и малая адиабатическая сжимаемость
3. Большое поверхностное натяжение и малое значение ККМ (критической концентрации мицеллообразования)
4. Большое значение времени структурной релаксации
5. Значительная вязкость
6. Склонность к переохлаждению
7. Полная смешиваемость с водой.

В таблице 1 мы приводим свои и литературные данные этих физико-химических свойств воды, Еп, МЕА и Ег в сравнении с аналогичными данными алифатических спиртов – растворителей, не обладающих пространственной сеткой Н- связей.

Таблица 1 требует определенных пояснений. Изотермическая сжимаемость и температурный коэффициент объемного расширения были измерены на уникальной установке прямого сжатия, созданной в Саратовском гос.университете [32]. Времена структурной релаксации были рассчитаны нами из данных по сдвиговой вязкости и теплоте испарения на единицу объема по формуле, предложенной в работе [33]. Из таблицы видно, что в ряде случаев исключение из приведенных особенностей (вязкость и времена структурной релаксации) растворителей с трехмерной сеткой Н-связей составляют вода и Еп. Для воды это было показано в работах [34, 35, 36], а для Еп – в работе [17].

Приведенная таблица ясно демонстрирует различие физико-химических свойств растворителей с трехмерной сеткой Н-связей и растворителей без такой сетки. Полная смешиваемость с водой объясняется легкостью встраивания одних пространственных сеток Н-связей в другие [1, 37].

Таблица 1.

Растворитель	Вязкость	Изотермическая сжимаемость	Термический коэффициент объемного расширения	Скорость звука	Адиабатическая сжимаемость	Поверхностное натяжение	Критическая концентрация мицеллообразования	Время структурной релаксации
	$\eta \cdot 10^3$ Па·с [38]	$\beta_T \cdot 10^{11}$ Па ⁻¹	$\alpha \cdot 10^5$ К ⁻¹	U м/с [39]	$\beta_S \cdot 10^{-11}$ Па ⁻¹ [39]	σ дин/см ² [40]	ККМ NPE ₉ [40]	$\tau_c \cdot 10^{12}$ с
H ₂ O	0,8909 [41]	45,9	2,57	1496,7	45,55	72,0	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,37
Еп	1,54	49,0	10,7			42,9	$3,4 \cdot 10^{-1}$	2.24
МЕА	19,45	37,8	8,07	1717,7 [42]	33,50 [42]	50,3	$1,53 \cdot 10^{-2}$	20.89
Ег	16,63	35,2	6,49	1655,9	37,24	48,9	$1,25 \cdot 10^{-2}$	16,23
C ₂ H ₅ ОН	1,10	112,0		1166,0 (20°) [43]	93,1 (20°) [43]	22,3	-	1,52
C ₃ H ₇ ОН	2,00	100,3	9,80	1216,3	98,97	23,8 (20°C) [38]	-	3,20
C ₄ H ₉ ОН	2,60	92,1	12,68	1123,2	101,50	24,6 (20°C) [38]	-	4,68

Рассмотрим процессы в растворах растворителей с пространственной сеткой водородных связей и обусловленные этой сеткой. Такое свойство пространственной сетки, как устойчивость, определяет явление отрицательной сольватации, открытое О.Я.Самойловым [14]. Отрицательная сольватация – увеличение подвижности молекул растворителя вблизи достаточно больших однозарядных ионов по сравнению с чистым растворителем. Это явление ставит весьма важный вопрос – от чего зависит подвижность частиц в жидкости – от энергии взаимодействия между частицами или от изменения этой энергии на малых расстояниях (порядка 1-3Å).

В водных растворах 1:1 электролитов мы исследовали явление отрицательной гидратации различными методами: модельным подходом, предложенным О.Я. Самойловым, и основанным на френкелевской картине теплового движения частиц в жидкости [14], который дал общую картину зависимости динамических характеристик гидратации однозарядных ионов от их размера [44, 45, 46]; методом рассеяния холодных нейтронов, учитывающим коллективную составляющую подвижности молекул растворителя [47, 48, 49]; методом молекулярной динамики, дающим возможность исследовать механизм отрицательной гидратации [50, 51, 52] и методом ЯМР- релаксации на ядрах центральных ионов [53]. Результаты этих методов согласуются между собой и демонстрируют экстремальную зависимость динамических характеристик гидратации однозарядных ионов от их радиуса. Наиболее полно все это описано в нашей работе [46]. В качестве одной из динамических характеристик гидратации О.Я.Самойлов предложил величину ΔE_i – изменение потенциального барьера между ближайшими положениями равновесия для молекулы воды вблизи иона $\Delta E_i = E_i - E$ [14].

Общая картина зависимости ΔE_i от отношения заряда иона к его радиусу для двух температур 298 и 308K показана на рис.1. Мы приводим эту весьма известную картину [44, 45, 46] для того, чтобы показать, что аналогичная зависимость была получена нами и для сольватации однозарядных катионов в другом растворителе с пространственной сеткой Н-связей – в моноэтанолаmine [54], на это указывает рис.2. В работе [54] нами было также показано, что в растворителе, не обладающим трехмерной сеткой – диметилсульфоксиде (ДМСО), такой зависимости нет. В таблице 2 мы приводим наши данные по коэффициентам самодиффузии чистого МЭА и раствора CsI в этом растворителе, полученные методом спин-эхо в Казанской химико-технологической академии под руководством Ф.М. Самигуллина.

Таблица 2 Коэффициенты самодиффузии ($D \cdot 10^5$ см²/с) молекул МЭА в чистом растворителе и в растворе CsI в МЭА (0,33m)

Вещество	298K	303K	318K	E_a ккал/моль
МЭА	0,055	0,093	0,157	9,8
Р-р CsI в МЭА	0,071	0,115	0,183	8,8

Данные таблицы 2 показывают увеличение подвижности молекул МЭА в растворе CsI по сравнению с чистым растворителем, подтверждая правильность модельного расчета (рис. 2)

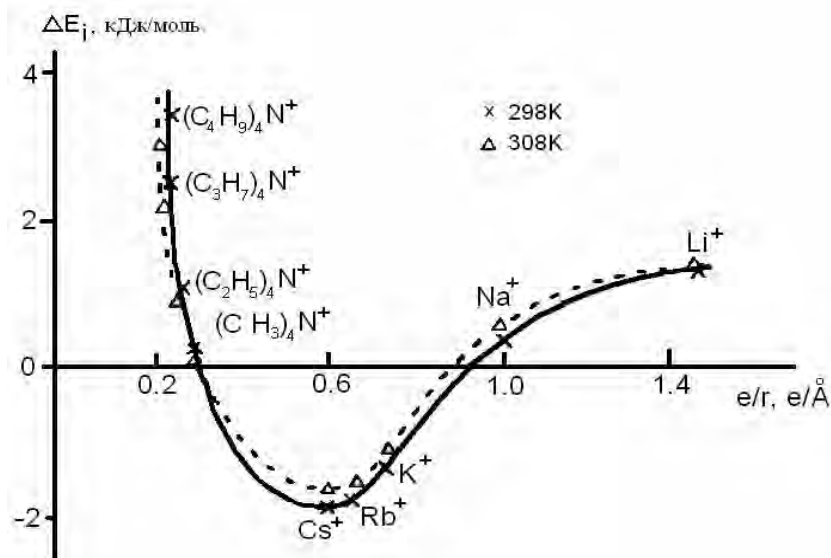


Рис.1. Зависимость характеристик гидратации однозарядных ионов ΔE_i от радиуса иона при температурах 298 и 308K.

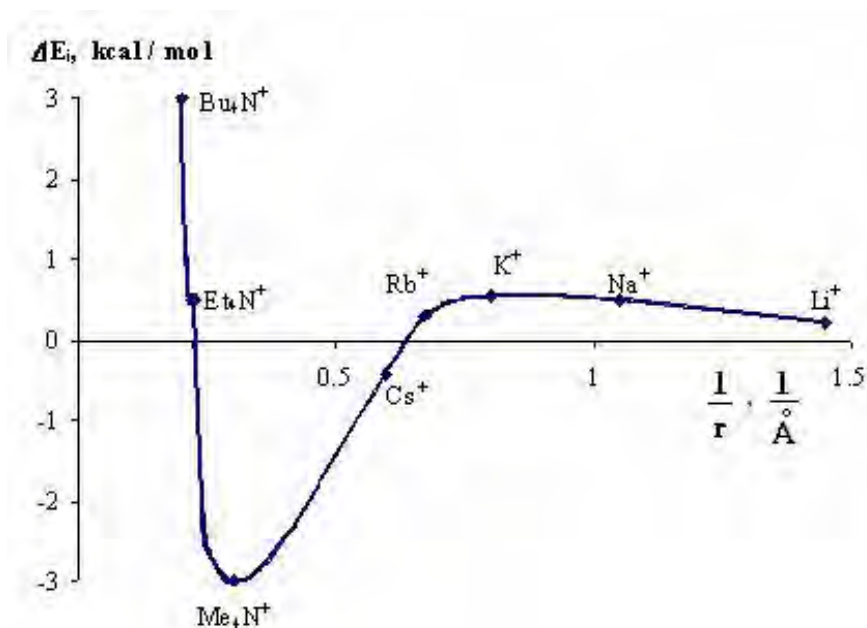


Рис.2. Зависимость характеристик сольватации однозарядных ионов ΔE_i в МЭА от радиуса иона при 298.

На обоих рисунках выявлены области положительной, отрицательной и сольвофобной (большие тетраалкиламмониевые ионы) сольватации. Чем же обусловлен характер сольватации в молекулярно-динамическом подходе? С одной стороны природой самого иона - его размером и характером взаимодействия с молекулами растворителя: соотношение кулоновских и некулоновских вкладов (их энергии по-разному зависят от расстояния), с другой – состоянием объемного растворителя, устойчивостью его структуры. Именно здесь проявляется устойчивость пространственной сетки, объясняя явление отрицательной сольватации как нарушение этой устойчивости.

Отрицательная сольватация в Ег была показана методом ЯМР- релаксации Г.Герцем [55], методом электропроводности О.Калугиным [56]. В глицерине – в [57].

Механизм этого явления был исследован нами методом молекулярной динамики водных систем. Он напрямую связан с механизмом подвижности молекул воды на сетке Н- связей. Группой А.Гайгера [58, 59] и, независимо, нами [50, 51] методом молекулярной динамики было показано, что подвижность молекул воды связана с дефектами пространственной сетки Н-связей. В виде дефектов выступают бифуркатные водородные связи (протон молекулы связан водородными связями с двумя кислородами двух соседних молекул - трехцентровая водородная связь) иными словами, пятикоординированные молекулы воды. Это иллюстрирует рис.3 из нашей работы [60].

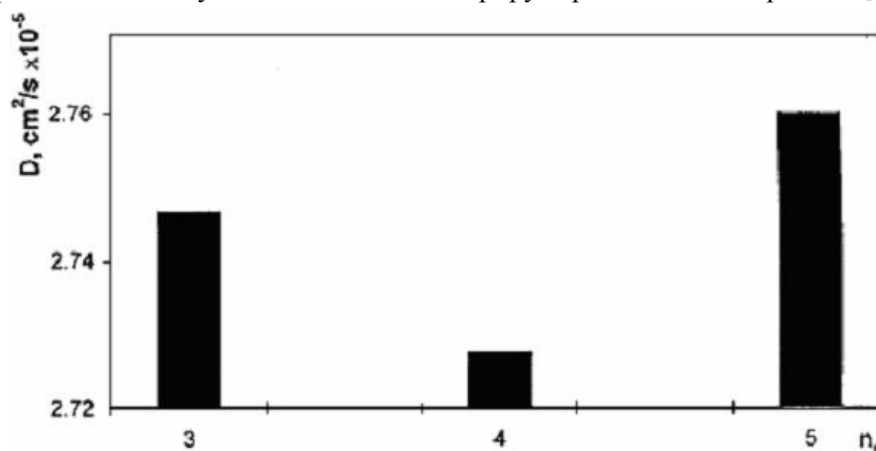


Рис. 3 Зависимость коэффициента самодиффузии молекул воды от координационного числа

Отрицательная гидратация связана с дефектообразованием в сетке Н-связей достаточно большими однозарядными ионами с преимущественно ион- дипольным взаимодействием с

молекулами воды. При этом увеличивается число бифуркатных водородных связей, т.е. пятикоординированных молекул воды, и увеличивается подвижность молекул воды, идущая по дефектам пространственной сетки.

Выводы компьютерного эксперимента были подтверждены нами методом Раман-спектроскопии. Путем различных технических ухищрений: запись спектра в длинах волн, а не в волновых числах, выбор кювет и др. нам удалось получить две новых составляющих полосы валентных О-Н колебаний, напрямую связанных с водородными связями, и фактически впервые зарегистрировать бифуркатные Н-связи в жидкой воде [34, 35]. В кристаллогидратах бифуркатные Н-связи зарегистрированы дифракционными методами [61]. Впервые о бифуркатных связях в воде на основании Раман- спектров говорит Giguere [62]. Но у него отсутствует экспериментальный материал, подтверждающий этот факт, сделано неверное отнесение полос и не показана связь с подвижностью. На основании наших экспериментальных данных мы предложили «Модель вращательных переориентаций молекул в жидкой воде» и продемонстрировали переход вращательного движения в поступательное [63]. Нам удалось показать дискретный набор водородных связей в жидкой воде, оценить их энергии и времена жизни [34, 35]. В таблице 3 мы приводим наши оценки.

Таблица 3. Времена жизни различных видов водородных связей в жидкой воде при 23⁰С.

ν , см ⁻¹	$\tau_0 \times 10^{-15}$, с	E, кДж/моль	τ , с
3250	1,63	20,0	$5,52 \times 10^{-12}$
3385	1,57	14,0	$4,63 \times 10^{-13}$
3441	1,54	11,0	$1,46 \times 10^{-13}$
3473	1,53	10,0	$8,89 \times 10^{-14}$
3613	1,47	3,6	$6,34 \times 10^{-15}$

Таким образом, была показана жизнь пространственной сетки в жидкой воде, переключение ее водородных связей через бифуркатные, и связь вращательного и поступательного движений. Для других растворителей с пространственной сеткой Н-связей рассмотреть и изучить механизм подвижности их молекул представляет значительные трудности из-за сложности самих молекул, наличия нескольких конформеров и разных осей вращения.

Теперь рассмотрим такие качества пространственной сетки, как лабильность и упругость. С ними связано явление сольвофобных эффектов. Если отрицательная сольватация может наблюдаться и в других растворителях, когда нарушается хорошо выраженная структура, например, в растворах тетраалкиламмониевых солей в алифатических спиртах при низких температурах [64], то сольвофобные эффекты обнаружены только в растворителях с пространственной сеткой водородных связей: воде, диолах, аминспиртах и глицерине. Термодинамика этих явлений более или менее исследована [65, 66, 67], но механизм, особенно сольвофобных взаимодействий, до сих пор неясен.

Сольвофобные эффекты состоят как бы из двух этапов: сольвофобной сольватации и сольвофобных взаимодействий. Существует много разных моделей того и другого этапов. Все они так или иначе построены на реорганизации структуры растворителя [23, 68, 69]. Первый этап - сольвофобную сольватацию мы связываем с лабильностью трехмерной сетки Н-связей, с широким распределением по углам и расстояниям водородной связи без ее разрыва, возможностью легко образовывать достаточно большие полости, способные принять сольвофобную частицу или сольвофобную часть молекулы [1, 24, 70]. Наибольшей лабильностью обладает пространственная сетка Н-связей воды, что следует из ее Раман- спектров, показывающих дискретный набор составляющих полос валентных О-Н колебаний, отвечающий набору Н-связей разной фуркатности [34, 35, 36]. Большая лабильность пространственной сетки воды объясняется строением самой ее молекулы, в которой нет ни стерических препятствий, ни внутримолекулярной Н-связи, затрудняющих образование полости. Это отличает сетку воды от пространственных сеток например, этиленгликоля или МЭА. Методом Раман- спектроскопии нами было показано, что трехмерная сетка Н-связей в Ег более однородна и менее подвижна, а, следовательно, и менее лабильна, чем в воде [71].

Второй этап сольвофобных эффектов – сольвофобные взаимодействия – агрегация неполярных частиц в достаточно разбавленных растворах неэлектролитов – связан с упругостью пространственной сетки – стремлением сетки сохранить первоначальную конфигурацию и вытолкнуть примеси, заставляя их объединяться так, чтобы уменьшить сольвофобную поверхность [1]. До сих пор не было понятно, что является движущей силой сольвофобных взаимодействий. Если

это упругость пространственной сетки, то необходимо знать ее величину. Мы оценили упругость пространственной, сетки водородных связей в легкой и тяжелой воде и в трех рядах соединений: диаминах, диолах и аминокспиртах. Следуя И.З.Фишеру [72] мы рассмотрели два предельных случая - медленного и очень быстрого воздействия внешних сил. При медленном воздействии, вследствие текучести жидкости, упругой реакцией ее будет сопротивление всестороннему сжатию,

характеризуемое коэффициентом изотермической сжимаемости $\beta_T = -\frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$, или модулем всестороннего сжатия $K_T = \frac{1}{\beta_T}$. Измерив изотермические сжимаемости жидкостей разной природы:

жидких алканов, алифатических спиртов - растворителей, не обладающих пространственной сеткой Н-связей, и жидкостей с трехмерной сеткой водородных связей - воды, диаминов, диолов и аминокспиртов, мы обнаружили что последние имеют в ~4 раза меньшую сжимаемость, чем алканы и в ~2 раза меньшую, чем алифатические спирты. Кроме того, нами было отмечено, что с увеличением углеводородного мостика в молекуле алканов и алифатических спиртов изотермическая сжимаемость уменьшается, а в рядах диаминов, аминокспиртов и диолов - увеличивается. Мы объяснили это тем, что углеводородный мостик играет роль дефекта пространственной сетки водородных связей и мешает ей функционировать как целое. Поэтому изотермическая сжимаемость воды, диаминов, диолов и аминокспиртов связана с упругостью именно пространственной сетки Н-связей этих растворителей [73, 74], а мерой упругости трехмерной сетки Н-связей будет модуль всестороннего сжатия. Величина модуля всестороннего сжатия оказалась весьма большой величиной - порядка десятков тысяч атмосфер или 10^9 Н/м². Это дало нам основание предположить, что движущей силой сольвофобных взаимодействий является упругость пространственной сетки Н-связей растворителя.

Второй предельный случай - очень быстрое воздействие внешних сил. В этом случае упругость характеризуется мгновенным модулем сдвига μ_∞ . Мгновенный модуль сдвига имеет смысл адиабатического модуля и может быть рассчитан по формуле $\mu_\infty = \eta / \tau_c$, где η – сдвиговая вязкость, τ_c – время структурной релаксации по координатам [75]. В [75] эта формула была выведена на основания модели взаимодействующих нелинейных осцилляторов и диффузии Арнольда [76]. Мы рассчитали мгновенный модуль сдвига для воды, Ег и МЭА и сравнили его с модулем всестороннего сжатия в этих растворителях. Они отличаются, т.к. характеризуют разные процессы, но порядок величин один и тот же $\sim 10^9$ Н/м². Данные наших расчетов приведены в таблице 4 вместе с аналогичными данными для жидкостей без пространственной сетки водородных связей.

Таблица 4. Модули всестороннего сжатия (K_T) и мгновенные модули сдвига (μ_∞) различных жидкостей при 298К.

жидкости	$K_T \cdot 10^9$ Н/м ²	$\mu_\infty \cdot 10^9$ Н/м ²
H ₂ O	2,2	2,4
D ₂ O	2,1	2,5
Ег	2,8	1,2
МЭА	2,6	0,9
C ₃ H ₇ ОН	1,0	0,62
C ₆ H ₁₄	0,61	0,24

Из таблицы 4 видно, что жидкости с пространственной сеткой Н-связей обладают наибольшей упругостью как при изотермическом, так и при адиабатическом процессах, что связано с упругостью именно пространственной сетки водородных связей. Величина этой упругости весьма большая $\sim 10^9$ Н/м² или несколько десятков тысяч атмосфер. Поэтому естественно считать, что именно упругость трехмерной сетки Н-связей является движущей силой сольвофобных взаимодействий. Именно упругая сетка выталкивает растворенные в ней неполярные частицы, заставляя их объединяться в местах дефектов сетки. При этой происходит десольватация неполярных частиц и переход сольватных молекул в объемный растворитель. Этот процесс не компенсируется сольватацией агрегатов и энтропия системы возрастает. Предложенный механизм объясняет термодинамическую трактовку этого процесса.

Таким образом, мы показали, что особенности физико-химических свойств растворителей с пространственной сеткой водородных связей и ряд процессов, происходящих в их растворах объясняются наличием трехмерной сетки. Поэтому эти растворители можно выделить в особый класс растворителей как растворители с пространственной сеткой Н-связей. Эти растворители играют огромную роль как в жизненноважных, природных, так и в технологических процессах. Поэтому исследование пространственной сетки Н-связей в жидкостях и растворах, объяснение ее специфики, связанной с природой Н-связей и особенностями жидкого состояния, выявление ее роли в важнейших процессах, проходящих в жидкостях, обладающих этой сеткой, крайне важно.

Работа поддержана грантом 4.2 ОХНМ РАН и грантом РФФИ 06-03-32605.

Литература

1. Родникова М.Н. // Журн. физ. химии 1993. Т.67. №2. С.275
2. Сырников Ю.П. в сб. "Структура и роль воды в живом организме" Л.: изд-во ЛГУ 1972. №3. С.50
3. Применение теории графов в химии. Новосибирск. Наука. 1988. С.340
4. Волошин В.П., Желиговская Е.А., Маленков Г.Г., Наберухин Ю.И., Тытик Д.Л. // Рос.хим.ж. 2001. Т.45. №3. С.31
5. Geiger A., Stillinger F.H., Rahman A. // J.Chem.Phys. 1979. V.70 №9. P.4185
6. Stanley H.E., Teixeira J. // J.Chem.Phys. 1980.V.73. №7. P.3404
7. Geiger A., Mautsach P. in "Hydrogen-Bonded liquids" ed. Dore D.C., Teixeira J. Kluwer Academic Publ. 1991. P.171
8. Debenedetti P.G., Stanley H.E. // Physics Today 2003. June. P.40
9. Geiger A., Stanley H.E. // Phys.Rev.Lett. 1982.V.49. №24. P.1749
10. Маленков Г.Г., Тытик Д.Л. в книге "Метод молекулярной динамики в физической химии"Л.: Наука 1996. С.204
11. Rapoport D.C. // Mol.Phys. 1983. V.50. №5. P.1151
12. Волошин В.П., Медведев Н.Н., Наберухин Ю.И., Гайгер А., Клене М. // Журн.структ. химии 2005. Т.46. №3. С.
13. S.Sastry, F.Sciortino, H.E.Stanley // J.Chem.Phys. 1993. V.98. №12. P.9863
14. Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: изд-во АН СССР. 1957. С.282
15. Гингрич Н.С. // Успехи химии 1946. Т.15. С.297
16. Angell C.A., Moynihan C.T., Hemmati M.// J.Non-Cryst. Solid 2000. V.274. P.319
17. Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J.Phys.Chem. 2004. V.108. P.7151
18. Boese R., Weiss H.-C. // Acta Cryst. C54. 1998. P.
19. Mootz D., Brodalla D., Wiebcke M. // Acta Cryst. C45. 1989. P.754
20. Jonan M, Dao N.Q. // Compt. Rend. 1972. V.279 C.S. 1987
21. Желиговская Е.А., Маленков Г.Г. // Успехи химии 2006. Т.75. №1. С.64
22. Debenedetti P.G. // J.Phys.Condens.Matter 2003. V.15. P. R1669
23. Franks F. in Water. A Comprehensive Treatise. 1974. V.4. P.1. N.Y., L. Pergamon press
24. Маленков Г.Г. // Журн.структ.химии 1966. Т.7. №3. С.331
25. Ben-Naim A. "Hydrophobic Interactions". 1980. N.Y. Plenum Press. 311P
26. Rodnikova M.N., Val'kovskaya T.M., Kartzev V.N., Kayumova D.B. // J.Mol.Liquids 2003. V.106. №2-3. P.219
27. Rodnikova M.N, Barthel J. // J.Mol.Liquids 2006. in press
28. Наберухин Ю.И. Автореферат докт. диссертации М.: МГУ 1985г
29. Исакович М.А., Чабан И.А. // ЖЭТФ 1966. Т.50. №5. С.1343
30. Родникова М.Н., Ланшина Л.В., Чабан И.А. // Докл.АН СССР 1990 Т.315. №1. С. 148
31. Stanley H.E., Buldyrev S.V., Giovambattista N. // Physica A. 2004 V.342. P.40
32. Карцев В.Н., Иванов П.К., Теплов В.Г. // Журн.физ.химии. 1975. Т.49. №10. С.2708
33. Syrnikov Yu.P., Penkina N.V. // J.Mol.Liquids 2003. V.106. №2-3. P.215
34. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. // J.Mol.Liquids 1999. V.82. №1-2. P.39
35. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N. // J.Mol.Liquids 2003. V.106. №2-3. P.167

36. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н., Сироткин Д.А. // Журн. неорган. хими: 2005. Т.50. №4. С.634
37. Rodnikova M.N., Barthel J. // J.Mol.Liquids in press
38. Краткий справочник физико-химических величин. СПб: Спец.лит. 1998. ред. А.А.Равделя, А.М. Пономарева. 232с.
39. Murthy N.M., Nagabhushanan G. // Acustica 1984. V.54. P.225
40. Ray A. // Nature 1971. V.231. №5301. P.313
41. The International Association for the Properties of Water and Steam. Vejle, Denmark 2003. P.4.
42. B.Hawrylak, S.E.Burke, R.Palepu // J.Sol.Chem. 2000. V.29. №6. P.575
43. Артемченко А.И. // Журн.физ.химии 1963. Т.37. №1. С.3
44. Buslaeva M.N., Samoilov O.Ya. in "The Chemical Physics of Solvation" Part 1. 1985. ed. R.Dogonadze et all. P.391
45. Родникова М.Н. в книге «Метод молекулярной динамики в физической химии» М.: Наука. 1996. С.235
46. Родникова М.Н. // Электрохимия 2003. Т.39. №2. С.206
47. Новиков А.Г., Родникова М.Н., Савостин В.В., Соболев О.В. // Журн.физ.химии 1997. Т.42. №9. С.1563
48. Novikov A.G., Rodnikova M.N., Savostin V.V., Sobolev O.V. // J.Mol.Liquids 1999. V.82. №1,2. P.83
49. Novikov A.G., Rodnikova M.N., Sobolev O.V. // J.Mol.Liquids 2001. V.91. №1. P.91
50. Родникова М.Н., Засыпкин С.А., Маленков Г.Г. // Докл.АН 1992. Т.324. №2. С.368
51. Засыпкин С.А., Родникова М.Н., Маленков Г.Г. // Журн.структ.химии 1993. Т.34. №2. С.96
52. Гайгер А., Родникова М.Н., Засыпкин С.А. // Журн.физ.химии 1995. Т.69. №7. С.1317
53. Мазитов Р.К., Буслаева М.Н., Дудникова К.Т., Калачева Н.В., Самойлов О.Я. // Тезисы докладов 5-ой Всесоюзной конф. по химии и технологии редких щелочных металлов. М.: Наука 1977. С.51
54. Родникова М.Н., Носова Т.А., Маркова В.Г., Дудникова К.Т. // Докл. АН 1992. Т.327. №1. С.96
55. Endom L., Hertz H.G. // Ber.Bunsenges. 1968. V.72. №3. P.808
56. Kalugin O., Lebed A., Vyunnik I. // J.Chem.Soc.Faraday Trans. 1998. V.94 №15. P.2103
57. Hammadi A. // Inter.J.Thermophysics 2004. V.25. №1. P.89
58. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // J.Chem.Phys. 1992. V.96. P.385
59. Sciortino F., Geiger A., Stanley H.E. // Nature 1991. V.354. P.218
60. Tovchigrechko A.D., Rodnikova M.N., Barthel J. // J.Mol.Liquids 1999 V.79. P.187
61. Falk M., Knop O. in "Water. Comprehensiv Treatise" V.2. P.55. 1973 ed. F.Franks
62. Giguere P.A. // J.Raman Spectr. 1984. V.15. №5. P.354
63. Чумаевский Н.А., Родникова М.Н. // Докл.АН 1999. Т.364. №2. С.640
64. Колкер А.М., Сафонова Л.П. // Журн.общ.химии 1992. Т.62. №1. С.34
65. Tanford C. "The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes" 2n Willey. N.Y. 1980
66. Ben-Naim A., Marcus Y. // J.Chem.Phys. 1984. V.81. P.2016
67. Privalov P.L., Gill S.J. // Adv.Protein Chem. 1988. V.39. P.191
68. Ashbaugh H., Truskett T., Debenedetti P.C. // J.Chem.Phys. 2002. V.116. №7. P.2907
69. Hummer G., Garde S., Garcia A.E., Pratt L.R. // Chem.Phys. 2000. V.258. P.349
70. Paschek D. // Cond.Mat. 0402202. 2004. V.1. P.1
71. Chumaevskii N.A., Rodnikova M.N., Barthel J. // J.Mol.Liquids 2004. V.115. P.63
72. Фишер И.З. «Статистическая теория жидкостей» М.: изд-во физ.-мат.лит. 1961. 280с.
73. Родникова М.Н. в сб. «Современные проблемы общей и неорганической химии» М.: РАН ИОНХ 2004. С.276
74. Rodnikova M.N., Val'kovskaya T.M., Kartzev V.N., Kayumova D.B. // J.Mol.Liquids 2003 V.106. №2-3. P.219
75. Сырников Ю.П. в сб. «Растворы – электролитные системы» Иваново. ИХТИ. 1988. С.10
76. Заславский Г.М. «Стохастичность динамических систем» М.: Наука. 1984. 271с.