

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ**

УДК: 536.4

**ОПИСАНИЕ СМЕШАННЫХ СЕТОК ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ
В СИСТЕМЕ 1,3-ПРОПАДИОЛ–ВОДА**

© 2022 г. Н. К. Балабаев^а, Г. М. Агаян^б, М. Н. Родникова^{с,*}^аИнститут прикладной математики им. М.В. Келдыша РАН, Москва, Россия^бМосковский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

*e-mail: rodnikova@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 04.10.2021 г.

После доработки 02.11.2021 г.

Принята к публикации 03.11.2021 г.

Водные растворы 1,3-пропандиола широко применяются в криобиологии из-за сильного переохлаждения жидкой фазы, обусловленного наличием смешанных сеток вода–диол в этих растворах. В настоящей работе описание этих сеток проведено методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне и сравнено со смешанными сетками в системах вода–этиленгликоль.

Ключевые слова: водородные связи, метод молекулярной динамики, система вода–1,3-пропандиол, методы теории графов и симплексов Делоне

DOI: 10.31857/S0044453722050041

Растворители со смешанной сеткой водородных связей, например, водные растворы диолов и аминспиртов, широко применяются в криобиологии из-за большого переохлаждения жидкой фазы, в частности, для длительной консервации живых клеток и органов [1, 2]. Исследование и описание таких сеток – важная и актуальная задача.

1,3-Пропандиол (1,3ПД) среди алифатических диолов занимает особое место. В газовой фазе благодаря строению своей молекулы – шестичленный устойчивый цикл с тремя CH_2 -группами, образующими подвижный гидрофобный мостик, и двумя гидрофильными группами OH , связанными довольно устойчивой внутримолекулярной H -связью. Подробное описание его молекулы и сравнение ее с молекулой этиленгликоля (ЭГ) проведено в работе [3]. Там же оценены внутри- и межмолекулярные H -связи, которые несколько более сильные, чем в ЭГ, вероятно, из-за структуры молекулы 1,3ПД и индуктивного эффекта дополнительной CH_2 -группы. Отметим, что из-за замкнутости цикла, чего нет в ЭГ [4], дипольный момент молекулы 1,3ПД немного меньше, чем у ЭГ.

Физико-химические свойства 1,3ПД, H_2O и ЭГ приведены в табл. 1. Из таблицы видно, что 1,3ПД имеет меньшую плотность и значительно большую вязкость, меньший коэффициент самодиффузии, большую сжимаемость, большую температуру переохлаждения жидкой фазы и боль-

шую отрицательную температуру стеклования, чем ЭГ [6].

Описание колебательно-усредненных V -структур ЭГ и 1,3ПД при трех температурах 293, 323 и 373 К [3] показало наличие трехмерной сетки H -связей, в которую включены почти все молекулы рассматриваемых структур. В этой работе подробно рассмотрена такая характеристика пространственной сетки, как время жизни H -связей.

Таблица 1. Физико-химические свойства растворителей H_2O , ЭГ и 1,3ПД [3, 5]

Параметр	H_2O	ЭГ	1,3ПД
M	18	62	76
μ, D	1.83	2.88	2.5
DN_{SbCl_5}	18	18.5	20
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	0	-12.9	-32
$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	100	197	214
$\Delta T_{\text{перехоо}}, ^\circ\text{C}$	40	21	41
$\rho (25^\circ\text{C}), \text{кг/м}^3$	997.07	1113	1052
$\eta \times 10^{-3} (25^\circ\text{C}), \text{Па}\cdot\text{с}$	0.8903	16.16	40.07
$\beta_T \times 10^{-11}, \text{Па}^{-1}$	45.28	37.4	40.4
$D \times 10^{-5}, \text{см}^2/\text{с} (300 \text{ К})$	2.80	0.102	0.055
$\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}, \text{кал}/(\text{моль К})$	28.2	25.5	

Обозначения: $\Delta H_{\text{исп}}/T_{\text{кип}}$ – постоянная Трутона.

Таблица 2. Заряды на атомах 1,3-пропандиола в единицах заряда электрона e

Модель	O	H _O	C	H _C	C	H _C	C	H _C	O	H _O
M0	-0.557	0.424	0.027	0.053	-0.106	0.053	0.027	0.053	-0.557	0.424
MNov	-0.520	0.310	-0.060	0.135	-0.300	0.150	-0.060	0.135	-0.520	0.310

Показано, что в 1,3ПД водородная связь более долгоживущая, чем в ЭГ, что объясняет более широкий температурный диапазон жидкой фазы и большую вязкость 1,3ПД по сравнению с ЭГ. Из приведенного сопоставления можно сделать вывод, что 1,3ПД обладает менее устойчивой пространственной сеткой водородных связей (большая сжимаемость), но образованной несколько более сильными, чем у жидкого ЭГ, направленными Н-связями [3].

Отметим полную растворимость обоих диолов в воде. Энтальпия смешения 1,3ПД с водой более отрицательна, чем аналогичная величина для ЭГ [7], что говорит о большем взаимодействии с водой 1,3ПД. Напомним, что вода обладает пространственной сеткой Н-связей, наиболее совершенной и наиболее подвижной [8]. Физико-химические свойства воды также приведены в табл. 1.

Фазовые диаграммы систем ЭГ – H₂O и 1,3ПД – H₂O получены в работах, соответственно, [9] и [10] и сравнены и обсуждены в [11]. Особо отметим средние концентрации обеих систем – отсутствие тепловых эффектов в районе средних концентраций из-за сильного переохлаждения жидких фаз. Область названа метастабильной.

Задача данной работы – описать смешанные сетки в системе H₂O – 1,3ПД. Описание смешанных сеток в водном растворе 1,3ПД было выполнено методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для описания и исследования смешанных водородных сеток в водных растворах 1,3ПД использовались рассчитанные методом молекулярной динамики траектории колебательно-усредненных по интервалам 0.1 пс координат атомов (V-структур) при температуре 300 К, записанных через 10 пс. Усреднение координат атомов необходимо, чтобы выделить “собственные” структуры жидкости, убрав из рассмотрения локальные межатомные колебания [12, 13]. Время усреднения 10^{-13} с отвечает временам валентных колебаний и больше времени энергетически невыгодных расположений атомов при тепловых столкновениях.

Моделировались смеси 1,3ПД с водой в различной мольной концентрации компонент при температуре 300 К и давлении 1 ат в условиях

NPT-ансамбля. В каждой системе в прямоугольной расчетной ячейке с периодическими граничными условиями было ровно 1000 молекул, но в различном соотношении числа молекул 1,3ПД и молекул H₂O. Для каждой мольной концентрации раствора были проведены расчеты для восьми независимых вариантов, отличающихся начальными конфигурациями и случайными взаимодействиями с виртуальными частицами столкновительного термостата. Методика расчета описана в [5, 14]. Для воды использовалась гибкая модель TIP3P [15].

Нами были рассмотрены две модели 1,3ПД, различающиеся только парциальными зарядами на атомах молекулы 1,3ПД (табл. 2). В модели M0 заряды получены с использованием таблицы [#bond_increments cff91_auto] силового поля rccff. В модели MNov заряды были получены по Левдину по результатам квантово-химических расчетов различных конформеров 1,3ПД и экспертной оценки их усредненных значений, проведенных Ю.В. Новаковской. Для модели M0 использованные параметры взаимодействия хорошо воспроизводят плотность смеси при мольных концентрациях воды выше 50% и завывают ее почти на 3% для чистого 1,3-пропандиола. Модель MNov значительно лучше воспроизводит зависимость плотности раствора от концентрации (рис. 1). На рисунке приведены также экспериментальные данные для плотности водного раствора 1,3ПД, взятые из работы [16] при температуре 303.15 К. Наряду с этим, посчитанный коэффициент самодиффузии для чистого 1,3-пропандиола для модели M0 равен 0.102×10^{-5} см²/с (300 К), а для модели MNov он равен 0.50×10^{-5} см²/с. Экспериментальная величина для 1,3-пропандиола $D_{\text{exp}}(304 \text{ K}) = 0.055 \times 10^{-5}$ см²/с [17], что примерно в 2 раза меньше посчитанного значения для модели M0 и в 10 раз меньше для MNov. Для модели M0 это неплохой результат. В то же время для MNov результат неприемлем. С учетом этих данных мы остановили наш выбор на модели M0, и приводимые в статье результаты относятся только к этой модели.

Анализировались водные растворы, содержащие от 0 до 100 мол. % 1,3ПД, всего 21 концентрация. Все расчеты проводились с V-структурами, отстоящими друг от друга вдоль траектории на 60 пс. Для каждой концентрации рассматривались 50 структур.

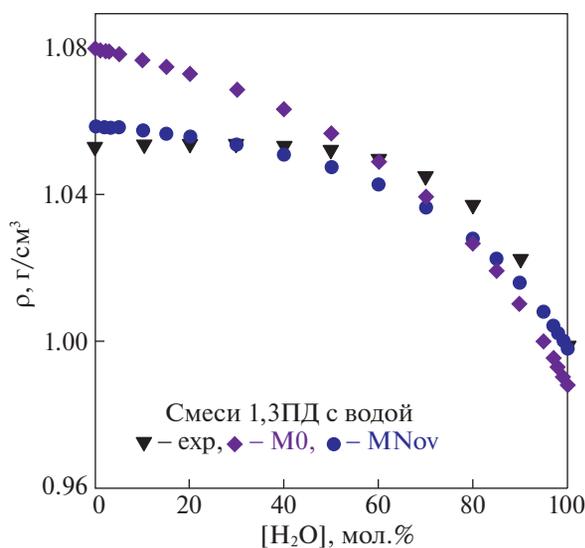


Рис. 1. Плотность смеси 1,3-пропандиола с водой в зависимости от мольной концентрации воды. Ромбики — результаты наших расчетов для модели M0, кружочки — для модели MNov, треугольники — экспериментальные данные [16].

В основе исследования сеток водородных связей лежал критерий водородной связи (как межмолекулярной, так и внутримолекулярной), определенный из полученных методом молекулярной динамики функций радиального распределения. Наличие водородной связи регистрировалось, если расстояние между кислородом одной молекулы и кислородом другой не превышало 3.5Å, а расстояние между кислородом одной и водородом группы OH другой молекулы не превышало 2.5Å.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Свойства сеток, полученных на основе критерия водородной связи, исследовались методами теории графов [18]. Первой задачей было определение существования сетки. Для нахождения компонентов связности графа каждой из рассматриваемых систем был использован алгоритм Тарьяна [19]. Результатом его работы является количество компонентов связности в графе, их размер и список вершин с указанием их принадлежности к тому или другому компоненту связности.

Исследование зависимостей среднего количества связных компонентов в одной структуре и среднего количества молекул в максимальном связном компоненте от концентрации H_2O показывает, что во всем концентрационном диапазоне практически все молекулы в растворе связаны в трехмерную сетку водородных связей. Максимально две молекулы в структуре оказываются не включенными в эту сетку.

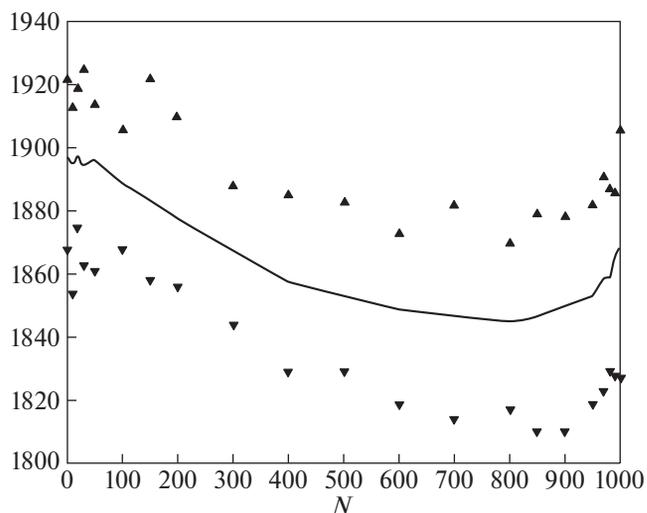


Рис. 2. Среднее значение и диапазон изменения количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь в зависимости от количества молекул воды в растворе.

На рис. 2 изображен график, отражающий число пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от мольной концентрации воды в растворе. Черными треугольниками сверху и снизу графика отмечены минимальное и максимальное значение этого параметра, что позволяет оценить диапазон его изменения. Из рисунка видно, что с увеличением количества молекул воды в структуре от нуля до примерно 80% среднее число водородных связей в системе уменьшается, а затем снова наблюдается рост этого показателя. Суммарное уменьшение составляет немного больше 2.5%.

В системе H_2O – ЭГ [5] подобный график, отражающий число пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, в зависимости от мольной концентрации воды в растворе имеет совсем другой вид. Он показывает почти линейное увеличение исследуемого показателя с увеличением концентрации воды от 1811 пар в чистом ЭГ до 1939 пар в чистой воде. Суммарное увеличение составляет 7% [5].

Это отличие двух систем мы объясняем различием в строении и конформации молекул ЭГ и молекул 1,3ПД. Превалирование конформера tGg в жидком ЭГ позволяет образовывать слабую H-связь между водородом CH_2 -группы и кислородом группы OH, что мешает образованию внутри- и межмолекулярных водородных связей $OH...O$ [4, 20]. В водном растворе ЭГ происходит конформационный переход молекулы ЭГ из tGg в gGg, что дает возможность образовать внутримолекулярную H-связь [4, 20].

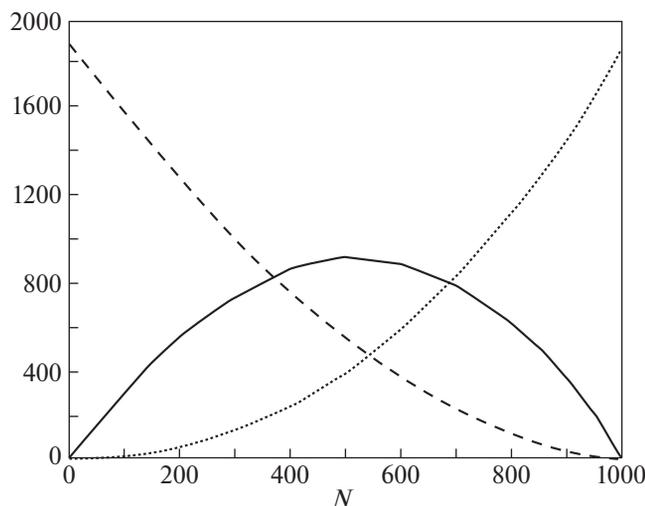


Рис. 3. Среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул, в зависимости от количества молекул в растворе: количество пар молекул 1,3ПД изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией из точек, сплошная линия — количество водородных связей между молекулами воды и 1,3ПД.

Заметим, что при концентрации приблизительно 20 мол. % 1,3ПД (80 мол. % H_2O) имеются экстремальные точки на концентрационных зависимостях физико-химических свойств системы 1,3ПД — H_2O : минимум изотермической сжимаемости, максимум упругости [21].

На рис. 3 представлено среднее количество водородных связей в структуре, связывающих различные пары молекул: количество пар молекул 1,3ПД изображено пунктирной линией, количество пар молекул воды — линией, состоящей из точек, сплошная линия — это количество водородных связей между молекулой воды и молекулой 1,3ПД.

Из графика видно, что максимум водородных связей между молекулами разного типа находится примерно при 50% мольной концентрации воды. Также этот рисунок дает возможность утверждать, что примерно в диапазоне 40–70% мольной концентрации воды преобладают смешанные водородные связи между молекулами 1,3-пропандиола и воды.

Похожий рисунок был получен и для системы H_2O — ЭГ, только диапазон смешанных пар молекул ЭГ — H_2O немного больше: 30–70 мол. % H_2O .

Критерий водородной связи позволяет подсчитать количество молекул 1,3ПД, имеющих внутримолекулярную водородную связь. Расчет показал малое количество молекул 1,3ПД с внутримолекулярной Н-связью, незначительно возрастающее с концентрацией его в растворе. При больших концентрациях максимальное число та-

ких молекул в каждый момент времени не превышало 4.

В системе ЭГ— H_2O картина иная. Среднее значение количества молекул, имеющих внутримолекулярную Н-связь, возрастает с увеличением концентрации ЭГ в системе приблизительно с 4 до 7% [5]. Мы объясняем это различие тем, что взаимодействие 1,3ПД с водой энергетически значительно выгодней, чем образование внутримолекулярной связи.

Перейдем к рассмотрению ближайшего окружения каждой молекулы в растворе. Наиболее точным методом, позволяющим определить какие молекулы в данный момент времени находятся в непосредственной близости к выбранной молекуле, является построение сетки Делоне, в узлах которой находятся молекулы жидкости. В настоящей работе рассматриваются точки в пространстве, соответствующие координатам центров масс молекул. Для этой трехмерной системы точек строится триангуляция Делоне и, соответствующее ей разбиение пространства на многогранники Вороного с учетом периодических граничных условий, заданных при расчетах методом молекулярной динамики [22].

Многогранники Вороного разбивают все пространство на области, в каждой из которых расстояние от любой ее точки до расположенной в ее центре молекулы меньше, чем до любой другой. Это позволяет разбить весь объем рассматриваемой жидкости на локальные объемы, относящиеся к каждой молекуле. Симплексы Делоне (в трехмерном пространстве тетраэдры), напротив, характеризуют межмолекулярное пространство, поскольку сферы, проведенные через вершины этих тетраэдров, не содержат никаких молекул [22], причем эти сферы могут пересекаться.

Рассмотрим произвольную молекулу в структуре. Построение триангуляции Делоне в каждый конкретный момент времени позволяет выделить все молекулы в ее ближайшем окружении и дает возможность построить матрицу смежности для такой сетки. Сравнение свойств сетки, построенной на основе критерия водородной связи и сетки, построенной на основе триангуляции Делоне, является предметом исследования в данной работе.

На рис. 4 представлено среднее значение (сплошная линия) и диапазон изменения количества соседей у произвольной молекулы на сетке Делоне. При этом практически всегда молекула, которая оказывалась связанной с выбранной молекулой водородной связью, также являлась ее соседом на сетке Делоне. В каждой структуре максимум один раз это свойство оказывалось не выполненным. Это соответствует очень редко встречающемуся расположению молекул, когда их центры оказываются достаточно далеко друг от друга, в то время, как атом водорода одной из мо-

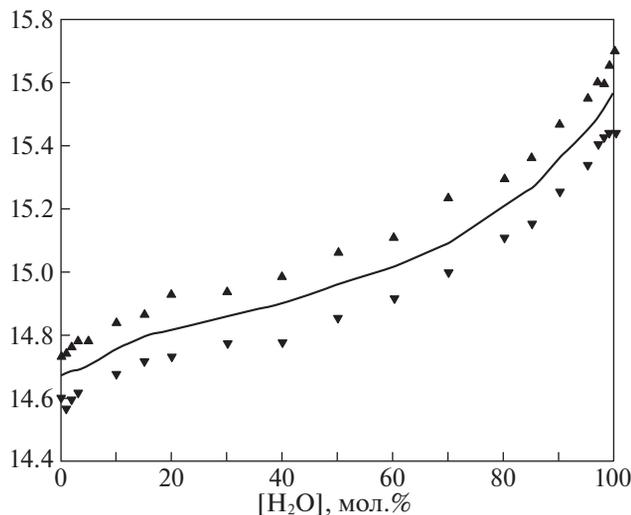


Рис. 4. Среднее значение и диапазон изменения количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне в зависимости от мольной концентрации воды.

лекул и атом кислорода другой расположены так, что критерий водородной связи выполнен.

Из рис. 4 видно, что количество соседей в чистом 1,3ПД равно примерно 14.7. При увеличении количества добавленной воды этот показатель растет и становится равным примерно 15.6. Таким образом, в окружении одной молекулы в среднем добавляется лишь один сосед. Что удивительно, поскольку молекула воды более чем в три раза меньше молекулы 1,3ПД. Примерно такую же картину мы наблюдали и в системе ЭГ – H₂O [5].

Если посмотреть на среднее значение количества водородных связей у одной молекулы (рис. 5), то этот показатель сначала уменьшается с 3.79 в чистом 1,3ПД до 3.69 при 80% мольной концентрации воды, а затем опять увеличивается до 3.74 в чистой воде. Изменение этого показателя обусловлено изменением количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь (см. рис. 2). Еще раз отметим, что в системе ЭГ–H₂O значение этого показателя росло при увеличении концентрации воды. Суммарное увеличение составляло 5.5% [5].

После рассмотрения соседей у одной молекулы в структуре без уточнения молекула ли это воды или 1,3ПД, интересно посмотреть те же характеристики отдельно для каждого вида молекул. На рис. 6 приведены графики среднего количества соседей у молекулы 1,3-пропандиола на сетке Делоне (сплошная линия), имеющих с ней водородную связь (линия из точек), и не имеющих с ней водородных связей (пунктирная линия). Обращает на себя внимание среднее количество соседей на сетке Делоне, которое возрастает при-

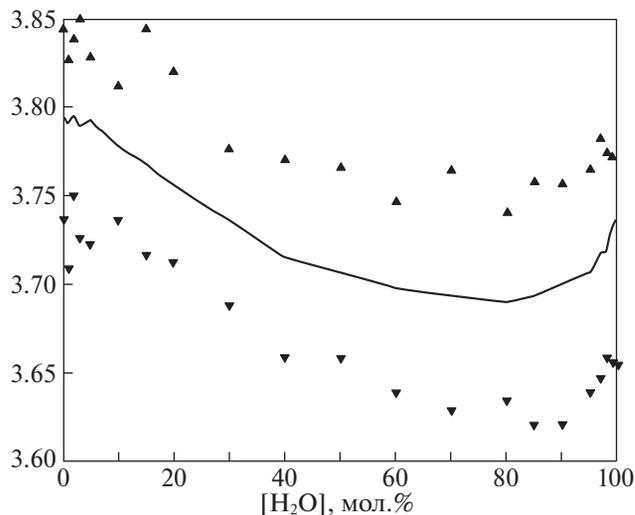


Рис. 5. Среднее значение и диапазон изменения количества водородных связей у одной молекулы в зависимости от мольной концентрации воды.

мерно на 7 единиц при увеличении количества молекул воды в растворе. Это больше, чем в системе ЭГ – H₂O [5]. Среднее количество соседей у молекулы этиленгликоля увеличивалось на 5.6 единиц.

На рис. 7 приведены такие же графики для молекулы воды. Общее увеличение среднего количества соседей для молекулы воды почти в 2 раза меньше, чем для молекулы 1,3-ПД.

Пятьдесят структур, по которым мы вычисляли все характеристики окружения молекул, выби-

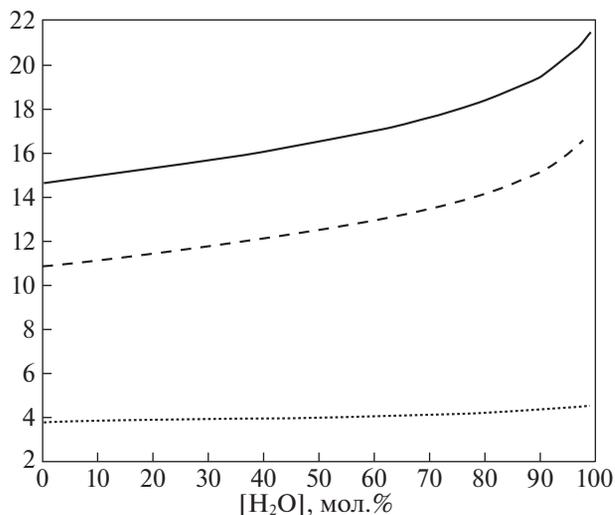


Рис. 6. Среднее количество соседей у молекулы 1,3-пропандиола на сетке Делоне – сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь – линия, состоящая из точек; пунктирная линия – это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи.

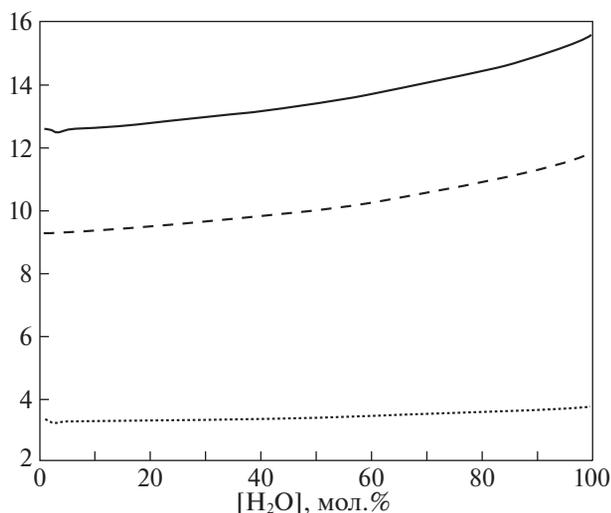


Рис. 7. Среднее количество соседей у молекулы воды на сетке Делоне — сплошная линия; соседей, имеющих с ней водородную связь — линия, состоящая из точек; пунктирная линия — это соседи, не имеющие с выделенной молекулой водородной связи.

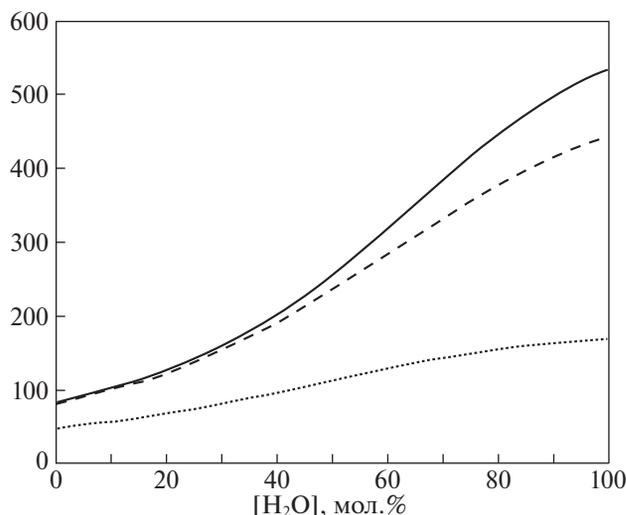


Рис. 8. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями любой данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

рались из траектории с интервалом в 60 пс. Таким образом, суммарное время, которое рассматривалось, составляло 3 нс. Общее количество различных молекул, которые хотя бы короткое время являлись соседями данной молекулы в указанный промежуток времени, свидетельствует о подвижности молекул в растворе.

На рис. 8 приведены графики среднего количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), или были соседями, но не имели с ней водородных связей (пунктирная линия). Все три графика имеют точку перегиба, когда количество воды в растворе примерно равно 70%. С ростом концентрации воды от 0 до 100% увеличение количества различных молекул, имевших водородную связь с данной молекулой, увеличилось примерно в 3 раза, тогда как количество соседей на сетке Делоне увеличилось почти в 7 раз.

Рассмотрим аналогичные показатели для числа молекул-соседей любого типа отдельно у молекул 1,3ПД (рис. 9). В отличие от зависимостей для случаев, когда типы молекул полностью не учитываются (рис. 8), в данном случае графики не имеют точек перегиба. Все три зависимости ускоряют свой рост при увеличении концентрации воды в растворе. Общее количество различных молекул, которые были соседями молекулы 1,3ПД увеличилось примерно в 7 раз.

Рассмотрим аналогичные показатели, рассчитанные для молекулы воды (рис. 10). Наблюдается такое же поведение показателя, как на рис. 8. Общее количество различных молекул, которые

были соседями молекулы воды увеличилось примерно в 4.5 раза.

Необходимо упомянуть, что зависимости, аналогичные изображенным на рис. 8–10 для системы ЭГ–H₂O, имели излом примерно при 30% концентрации воды. Для 1,3ПД этого не наблюдается.

Для каждой водородной связи, которую удалось определить с помощью критерия водород-

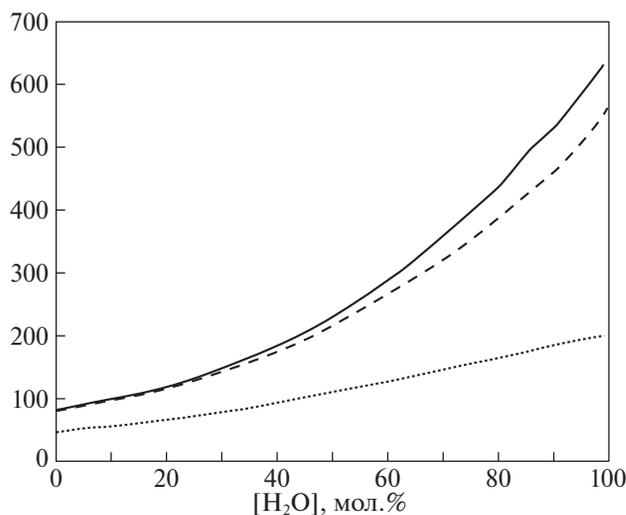


Рис. 9. Среднее количества различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы 1,3ПД на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

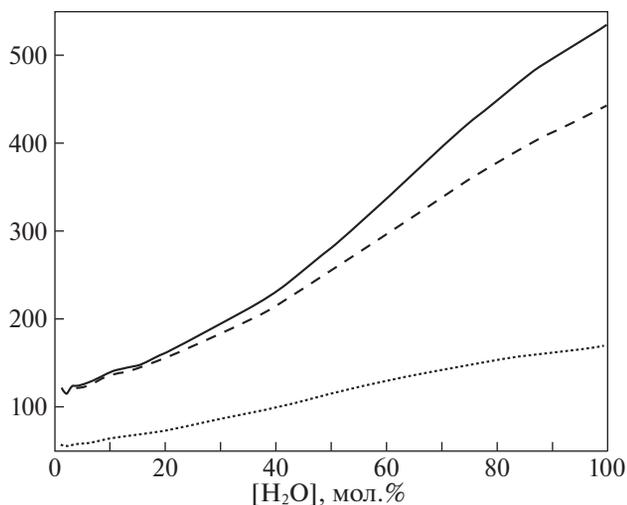


Рис. 10. Среднее количество различных молекул, которые являлись соседями данной молекулы воды на сетке Делоне (сплошная линия), имели с ней водородную связь (линия из точек), не имели с ней водородной связи (пунктирная линия).

ной связи, интересным является такой показатель, как частота появления этой связи среди рассмотренных нами 50 структур вдоль траектории. На рис. 11 изображено среднее значение этого показателя в виде сплошной линии. Маленькие треугольники, как и прежде, отображают максимальное значение показателя. Видно, что в чистом 1,3ПД и в растворе, содержащем меньше 20% воды, имеются водородные связи, которые встречаются примерно в половине структур. Но, таких водородных связей немного, поскольку среднее значение частоты остается меньше 5 для всех концентраций. Отметим, что при добавлении воды в чистый ЭГ частота водородных связей примерно в два раза больше [5].

Аналогичный показатель рассмотрен и для соседних молекул на сетке Делоне (рис. 12). Если рассмотреть на этом рисунке максимальное значение частоты соседства, то видно, что вплоть до 20% содержания воды в растворе есть пары молекул, которые оказывались соседними во всех рассмотренных структурах. Такая же картина наблюдалась нами и в растворе этиленгликоля.

В работах [3] и [14] мы уже оценивали времена жизни водородной связи чистых веществ, воды и 1,3-ПД, на примере V-структур, рассчитанных методом молекулярной динамики при близкой температуре (293 К). Там траектории были менее продолжительны по сравнению с рассмотренными в настоящей статье. А именно, траектории для воды были длительностью менее 500 пс, а для 1,3ПД – чуть больше 1 нс. Соответствующее максимальное время жизни для воды составляло 75 пс, а для 1,3-ПД этот параметр равнялся дли-

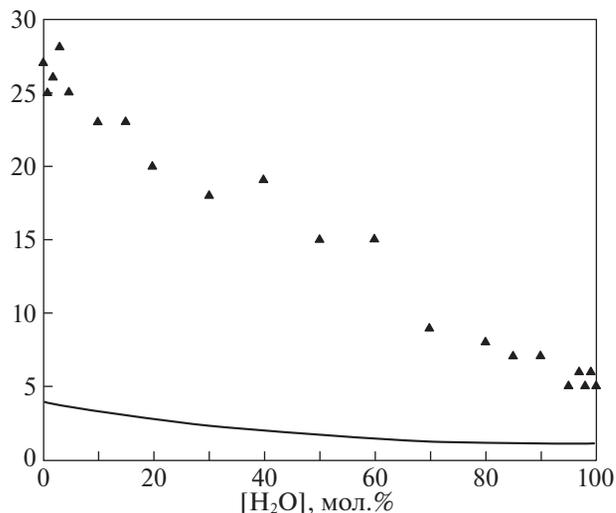


Рис. 11. Среднее значение частоты появления водородной связи среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

тельности рассмотренной траектории – 1088 пс. Анализ траекторий, проведенный в настоящей работе, позволяет утверждать, что при 300 К времена жизни водородной связи для чистого 1,3-ПД не превышает 1500 пс, а для чистой воды не превышает 300 пс.

Таким образом, методами молекулярной динамики, теорией графов и симплексами Делоне исследована система H_2O – 1,3ПД при 300 К. Показано, что все молекулы во всем концентрационном интервале этой системы связаны в простран-

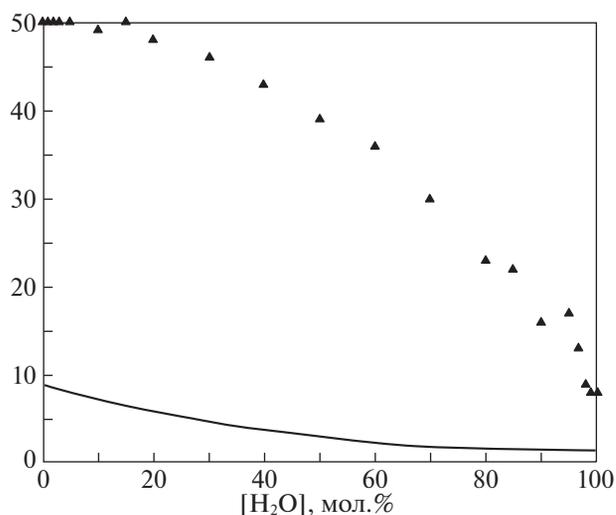


Рис. 12. Среднее значение частоты соседства двух молекул на сетке Делоне среди рассмотренных 50 структур – сплошная линия. Черные треугольники – максимальное значение показателя.

ственную сетку водородных связей. Получены следующие характеристики сеток: а) среднее значение количества пар молекул в одной структуре, имеющих хотя бы одну водородную связь, б) среднее количество Н-связей в структуре, связывающие различные пары молекул, в) среднее значение количества молекул 1,3ПД, имеющих внутримолекулярную водородную связь, г) среднее значение относительной частоты появления молекул 1,3-ПД с внутримолекулярной Н-связью. Максимальные и минимальные значения указанных величин. На концентрационных зависимостях описанных свойств выделяется область 40–70 мол. % воды, связанная с максимальным количеством смешанных Н-связей 1,3ПД – H₂O и ограниченная концентрационными зависимостями Н-связей H₂O – H₂O и 1,3ПД – 1,3ПД (рис. 3). В литературе эта область называется метастабильной и дает сильное переохлаждение жидкой фазы, объясняемое устойчивостью смешанной сетки, образованной водородными связями 1,3ПД–H₂O. Симплексы Делоне характеризуют межмолекулярное пространство в системе H₂O–1,3ПД и позволяют выделить ближайшее окружение молекулы. Получены следующие характеристики: а) среднее значение количества соседей у одной молекулы на сетке Делоне, б) среднее значение водородных связей у одной молекулы, в) среднее значение количества соседей у одной молекулы, не связанных с нею водородной связью, и отдельно эти характеристики для молекулы H₂O и 1,3ПД. Максимальные и минимальные значения этих величин. Сравнение полученных величин с результатами аналогичных расчетов смешанных водородных сеток в системе H₂O–ЭГ показывает ряд отличий, объяснимых большим взаимодействием в системе 1,3ПД–H₂O, приводящим к экстремальным точкам на концентрационных зависимостях ряда физико-химических свойств в системе 1,3ПД–H₂O.

Основные расчеты были проведены на суперкомпьютерах в МСЦ РАН и ИПМ им. М.В. Келдыша РАН.

Исследование выполнено в рамках государственного задания в области фундаментальных научных исследований при финансовой под-

держке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00215.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Baudo A., Cacela C., Duarte V.-L., Faustoc R.* // *Cryobiology*. 2002. V. 44. P. 150.
2. *Fortes A.D., Suard E.* // *J. Chem. Phys.* 2011. V. 135. P. 234501.
3. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии*. 2020. Т. 94. № 6. С. 855.
4. *Klein R.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 13931.
5. *Агаян Г.М., Балабаев Н.К., Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии* 2021. Т. 95. № 7. С. 963.
6. *Солонина И.А., Родникова М.Н., Киселев М.Р., Хорошилов А.В.* // Там же. 2015. Т. 89. № 5. С. 882
7. *Nichols N., Skold R., Spink C., Wadso I.* // *J. Chem. Thermodynamics*. 1976. V. 8. P. 993.
8. *Родникова М.Н.* // *Журн. физ. химии* 1993. Т. 67. № 6. С. 275.
9. *Cordray D.R., Kaplan L., Woyciesjes P.M., Kozak T.* // *Fluid Phas. Equilibria* 1996. V. 117. P. 146.
10. *Jabrane S., Letoffe J.M., Claudy P.* // *Termochimica Acta*. 1998. V. 311. P. 121.
11. *Takamuku T., Tsutsumi Y., Matsugami M., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem. B* 2008. V. 112. P. 13300.
12. *Фишер И.З.* Статистическая теория жидкости. М.: Физ-мат. лит. 1961.
13. *Наберухин Ю.И., Волошин В.П., Медведев Н.Н.* // *Расплавы*. 1987. Т. 1. С. 71.
14. *Rodnikova M.N., Agayan G.M., Balabaev N.K.* // *J. Mol. Liquids*. 2019. V. 283. P. 374.
15. *Jorgensen W.L., Chandrasekhar J., Madura J.D. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. P. 926.
16. *Zaoui-Djelloul-Daouadji M., Mokbel I., Bahadur I. et al.* // *Thermochim. Acta* 2016. V. 642. P. 111.
17. *Родникова М.Н., Идиятуллин З.Ш., Солонина И.А.* // *Журн. физ. химии*. 2014. Т. 88. № 7–8. С. 1270.
18. *Оре О.* Теория графов. М.: Наука, 1968. 352 с.
19. *Tarian R.E.* // *SIAM J. Comput.* 1972. V. 1. № 2. P. 146.
20. *Matsugami M., Takamuku T., Otomo T., Yamaguchi T.* // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. P. 12372.
21. *Rodnikova M.N., Barthel J.* // *J. Mol. Liquids* 2007. V. 131. P. 121.
22. *Медведев Н.Н.* Метод Вороного–Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск, СО РАН, 2000. 213 с.