

УДК 544.72.02:544.77.032.1

СТРУКТУРА ГИДРАТНОЙ ОБОЛОЧКИ КАТИОНА Na^+ В УСЛОВИЯХ НАГРЕВА В ПЛОСКОЙ НАНОПОРЕ

С.В. Шевкунов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Россия

E-mail: shevk54@mail.ru

Статья поступила 21 ноября 2016 г.

С доработки — 30 января 2017 г.

Устойчивость к нагреванию выше температуры кипения воды молекулярной структуры гидратной оболочки однозарядного катиона натрия, растущей в условиях модельной плоской нанопоры шириной 5 Å, исследуется компьютерным моделированием. Расчеты методом Монте—Карло пространственных корреляционных функций выполнены в детализированной модели с учетом непарных взаимодействий между ионом и молекулами воды. Система демонстрирует повышенную устойчивость к термическим флуктуациям в направлении вдоль плоскости поры и пониженную — в поперечном направлении. Нагревание сопровождается усилением эффекта обволакивания иона молекулами и ослаблением эффекта вытеснения иона из собственной гидратной оболочки. Ориентационный молекулярный порядок, обусловленный сильной пространственной анизотропией внутри нанопоры, существенно более устойчив, чем водородные связи между молекулами.

DOI: 10.26902/JSC20170713

Ключевые слова: ион, гидратная оболочка, координация, вытеснение, нанопора, компьютерное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

Структура воды в наноскопических объемах вызывает интерес в связи с разнообразными технологическими приложениями, диапазон которых простирается от опреснения воды [1, 2] и химического катализа [3—6] до механизмов функционирования мембран [7] и биологических каналов [8, 9].

Действие электрического поля на молекулярную структуру воды в условиях ограниченного пространства нанопоры может качественно отличаться от такового в объемной фазе. Эффективным инструментом исследований являются компьютерные методы. В [10] методом молекулярной динамики оценено воздействие электрического поля на распределение плотности молекул воды в поперечном направлении между двумя пластинами, фиксированными на расстоянии в несколько ангстрем. Формирование нанонитей из молекул воды в сильном локальном электрическом поле в кристаллических разломах методом Монте—Карло воспроизведено в [11, 12].

Особый интерес представляет действие на воду электрического поля ионов [13—15]. Компьютерным моделированием продемонстрирована [16, 17] определяющая роль размера и прочности гидратных оболочек ионов в селективном действии графеновых мембран. Графеновые мембранны и углеродные нанотрубки тестируются в компьютерных экспериментах [18—20] в качестве моделей для изучения важнейших механизмов селективности биологических мембран, обусловленных гидратацией ионов.

До последнего времени теоретическое изучение воды в наноскопических объемах почти всегда ограничивалось стадией полного заполнения объема конденсированной фазой [21—24]. Остаются неизученными особенности заполнения наноскопических пор как в части структуры, так и термодинамического поведения. В то же время фундаментальные особенности роста и испарения конденсированной фазы в поверхностных нанопорах являются ключевыми для понимания механизмов адсорбции и гетерогенной нуклеации на твердокристаллических центрах.

Нуклеация паров воды на твердых частицах, содержащих множественные поверхностные дефекты, сопряжена с проникновением влаги в наноскопические разломы и трещины, характеристики которых зависят от условий их естественного образования или искусственного синтеза [25, 26]. В частности, наиболее активный из известных аэрозолей, применяемый в промышленных масштабах для воздействий на нуклеацию атмосферной влаги, иодистое серебро AgI приобретает свои уникальные свойства после интенсивной термической обработки сублимацией в пламени с последующим быстрым охлаждением [27, 28]. Нуклеация влаги происходит на остывающих твердых частицах, содержащих множественные поверхностные дефекты [29—31].

На начальной стадии нуклеации точечные дефекты в виде избыточных зарядов внутри нанопоры облегчают проникновение в нее влаги. В силу относительно большого собственного дипольного момента молекулы воды прежде всего оказываются втянутыми в сильно неоднородное поле точечных зарядов. Комбинация нанопоры с избыточным зарядом может представлять наиболее благоприятные условия для формирования зародышей конденсированной фазы и их роста с последующим выходом на поверхность. В [32, 33] методом компьютерного моделирования при комнатной температуре в плоской нанопоре исследовали структуру гидратной оболочки однозарядного аниона хлора, а в [34] — катиона натрия. В [35, 36] изучали влияние гидрофильных стенок поры на структуру гидратной оболочки аниона хлора, а в [37] катиона натрия. В [38] тем же методом исследовали устойчивость водородных связей к нагреванию в условиях нанопоры в отсутствие ионов.

В представленной работе исследуется влияние высоких температур на структуру зародыша конденсированной фазы воды, растущего в поле однозарядного катиона натрия внутри модельной нанопоры с гидрофобными стенками. Чтобы отделить эффекты, обусловленные ограниченным пространством нанопоры, от эффектов, обусловленных конкретной структурой ее стенок, рассматривается модельная пора с бесструктурными твердыми стенками. Чтобы оценить влияние термических флуктуаций, сравнительные расчеты выполнены в условиях комнатной температуры и температуры около точки кипения воды. В условиях нанопоры анализируется устойчивость к вариациям температуры связности, пространственного положения и формы гидратной оболочки иона, ориентационного молекулярного порядка и водородных связей между молекулами.

УСЛОВИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Модельная плоская нанопора с гидрофобными стенками представляет собой щель шириной 5 Å между двумя бесконечными параллельными плоскостями. Стенки поры абсолютно твердые. Прилипание молекул к стенкам отсутствует. Сравнительные компьютерные расчеты в условиях термических флуктуаций при температурах 298 и 400 К выполнены методом Монте—Карло. Ион Na^+ фиксировали посередине между стенками. Молекулы воды свободно перемещались в области моделирования, которая ограничивалась бесструктурными плоскими стенками нанопоры и сферой радиуса 20 Å, описанной вокруг центра иона. Указанные границы относятся к условному расположению центров атомов кислорода молекул (к расположению центров потенциала Леннард-Джонса, входящих в модель SPC молекулы воды). С учетом конечных молекулярных размеров доступный для движения центров молекул объем всегда меньше, чем расстояние между стенками. Поэтому эффективная ширина нанопоры, если ее отсчитывать от краев стенок в соответствующей реальной нанопоре со структурированными стенками, примерно на 3 Å больше. Следует отметить, что из-за неопределенности в положении границы структури-

рованной стенки ширина нанопоры является величиной условной и для структурированных стенок может быть установлена с определенностью только порядка атомарных размеров.

Периодические граничные условия не накладывались. Расчет состоял в численной реализации случайного процесса блужданий по молекулярным конфигурациям с переходными вероятностями канонического статистического ансамбля [39]. Генерировали последовательности длиной $3 \cdot 10^8$ конфигураций, первые $0,5 \cdot 10^8$ из которых использовали для термализации при заданной температуре. Ускорение термализации обеспечивали применением процедуры последовательного наращивания количества молекул при переходе от одного сеанса расчетов к другому.

Взаимодействия в системе описывали с помощью детализированной модели ICP(SPC), разработанной в [40, 41]. Модель, кроме парных кулоновских, обменных и дисперсионных взаимодействий, включает в явной форме непарные поляризационные взаимодействия как для молекул в поле иона, так и иона в поле молекул, взаимодействия индуцированных на молекулах дипольных моментов, а также непарные взаимодействия молекул с ионом ковалентного типа. Численные значения параметров найдены с помощью последовательных итераций из условия согласования рассчитанных и экспериментальных значений [42] свободной энергии и энталпии первых реакций присоединения молекул пара к иону с точностью до $0,1 k_B T$. Подробное описание модели с численными значениями параметров представлено в [40, 41].

РЕЗУЛЬТАТЫ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Эффект обволакивания. Явление вытеснения атомарного иона из собственной гидратной оболочки в парах воды впервые наблюдали для однозарядного аниона хлора Cl^- [43] и воспроизведено в последующих работах независимыми авторами [44], в том числе с применением уточненных моделей взаимодействия [45—47]. Положение иона на поверхности кластера влияет на его реакционную активность и способствует потере термодинамической устойчивости гидратного сгустка относительно лавинообразного роста и испарения. Эффект выталкивания объясняется совокупным действием нескольких факторов. В качестве важнейших предполагались относительно большой размер иона хлора и его высокая электрическая поляризуемость [45—47]. В более поздних работах [48, 49] методом компьютерного моделирования установлено, что эффект вытеснения иона из гидратной оболочки воспроизводится и для меньшего по размерам, обладающего относительно низкой электрической поляризуемостью катиона натрия Na^+ . В [50] высказано мнение, что главным движущим фактором эффекта вытеснения в первом гидратном слое иона является разрушение водородных связей в сильном электрическом поле. Нарушение структуры водородных связей сопровождается повышением энергии, что делает энергетически невыгодными конфигурации, в которых ион имеет максимально возможное количество ближайших соседей. Выталкивание иона на поверхность кластера в этих условиях сопровождается понижением энергии и ростом статистического веса таких конфигураций. Эффект выталкивания иона воспроизведен при комнатной температуре и в плоской нанопоре [50, 51]. В отличие от гидратации в объемных парах воды, выталкивание иона в условиях нанопоры требует на 5—7 молекул в гидратной оболочке больше и не сопровождается потерей ее термодинамической устойчивости.

Поскольку эффект выталкивания иона относится к разряду энергетических, а не энтропийных, повышение температуры должно приводить к его сглаживанию. На рис. 1 представлены полученные компьютерным моделированием изображения кластера $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ при комнатной, а на рис. 2 при температуре выше температуры кипения воды в плоской нанопоре с бесструктурными стенками. Образцы выбраны случайным образом из миллионов конфигураций, генерируемых с равновесной функцией распределения при соответствующих температурах и фиксированных числах молекул в системе.

При комнатной температуре (см. рис. 1) в системе, содержащей до 10—12 частиц, молекулы выстраиваются в цепочки (как правило, в две), исходящие радиально от иона. Цепочки обособлены, что объясняется их отталкиванием вследствие сильной поляризации в поле иона.

Рис. 1. Ион-гидратные ассоциаты $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ в плоской нанопоре шириной 5 Å с бесструктурными гидрофобными стенками при температуре 298 К.

Левый столбец — вид в направлении, перпендикулярном к плоскости нанопоры; правый — вид в направлении, параллельном плоскости нанопоры

Наращивание числа молекул в системе приводит к консолидации цепочек в связный гидратный сгусток, при этом ион Na^+ оказывается вытесненным на его периферию. Свое положение на краю системы ион сохраняет при увеличении размеров сгустка, по крайней мере, до 100 молекул. Расчеты с большими числами молекул (в данной работе не представлены) показывают, что когда количество молекул превышает несколько сот, ион меняет свое положение, переходя во внутреннюю область кластера. Такое поведение иона является ожидаемым, если принять во внимание энтропийную невыгодность локализации иона на поверхности в достаточно больших системах.

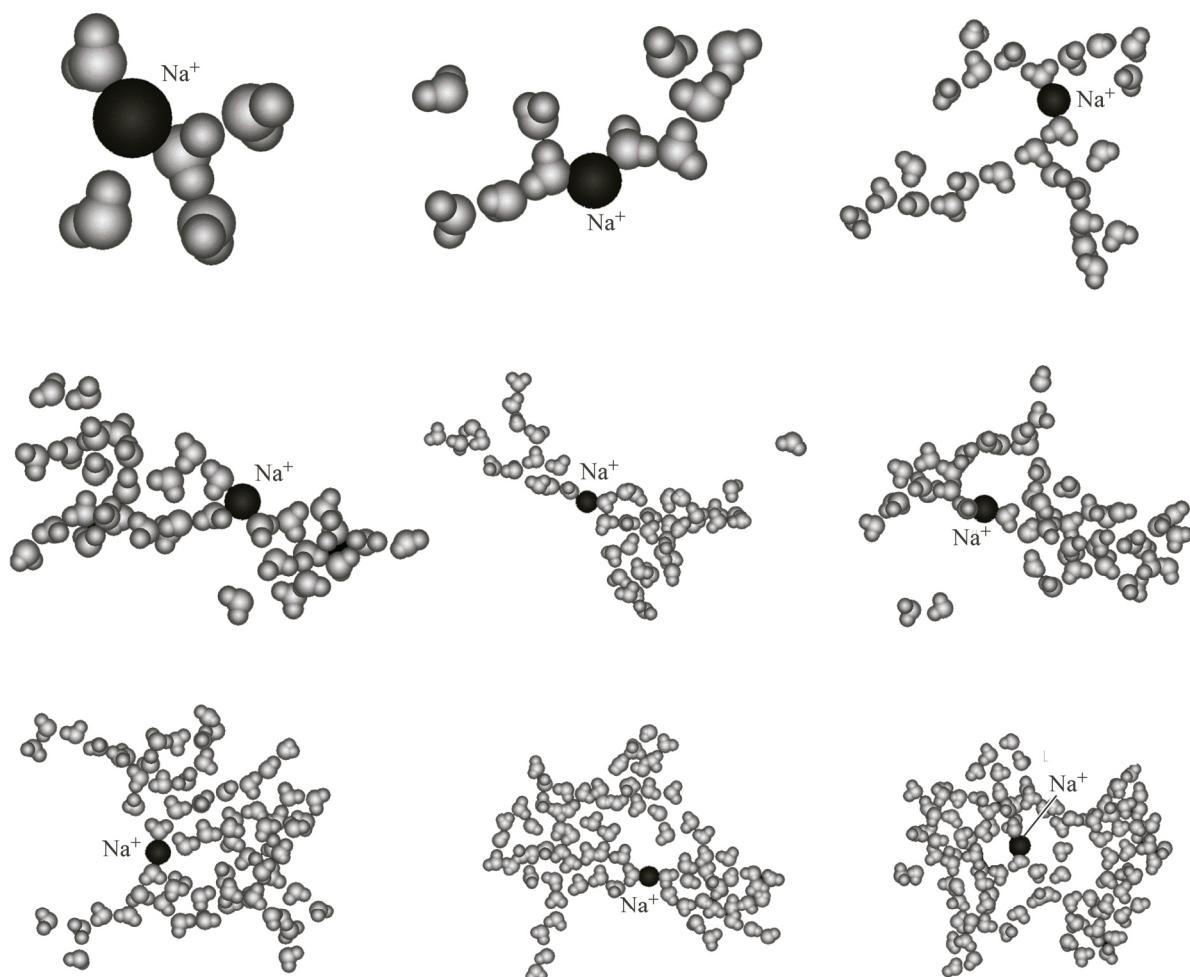
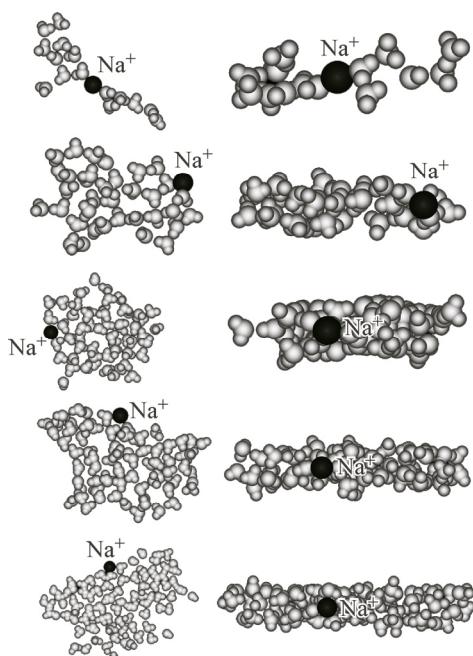


Рис. 2. То же, что на рис. 1, при температуре 400 К. Вид в направлении, перпендикулярном плоскости нанопоры

При повышенной температуре (см. рис. 2) наблюдается тенденция к ослаблению эффекта выталкивания иона и склонность к его обволакиванию молекулами воды. При наращивании количества молекул в системе обволакивание реализуется через распад гидратной компоненты на два сгустка, "подвешенных" к иону с противоположных сторон с последующим их ростом и слиянием, в результате чего ион оказывается во внутренней области кластера (см. последнюю конфигурацию на рис. 2). Таким образом, термические флуктуации способствуют обволакиванию иона. Наоборот, понижение температуры сопровождается выталкиванием иона из собственной гидратной оболочки.

Форма. Влияние температуры на форму гидратного сгустка в поперечном направлении отражают радиальные распределения молекул, полученные в плоских слоях на различных расстояниях от стенок поры (рис. 3). Распределения нормированы на общее количество молекул в системе $\int_0^{\infty} \int p_{+O}(R, z) 2\pi R dR dz = N$, где z — координата, отсчитываемая в направлении поперек поры,

и имеют смысл равновесной средней объемной плотности молекул на расстоянии R от нормали к плоскости поры, проходящей через центр иона. Немонотонный характер распределений указывает на радиально слоистую структуру гидратного сгустка. Первый гидратный слой в виде первого максимума на расстоянии примерно 2,5 Å выражен наиболее сильно в центральной области нанопоры (кривая 3). Ближе к стенкам (кривая 2) он выражен слабее, а около стенок (кривая 1) он отсутствует вовсе.

При комнатной температуре (см. рис. 3, а) на расстоянии 5 Å можно различить слабый максимум, отвечающий второму гидратному слою, за которым вплоть до расстояний в 15—20 Å простирается обширная область с однородным в пределах каждого слоя заполнением молекулами. В поперечном направлении молекулы в этой области при комнатной температуре располагаются преимущественно в центральной части нанопоры (сравните положение кривой 1 и 3 на рис. 3, а).

С повышением температуры распределение в поперечном направлении на расстояниях 15—20 Å от иона становится существенно более однородным (сравните положение кривых 1—3 на рис. 3, б), при этом распределение в плоскости нанопоры почти не меняется — гидратный сгусток при нагревании "расплывается" в поперечном направлении и сохраняет свою форму в плоскости поры. Такое поведение системы является результатом действия встречных факторов. Удержание молекул в направлении вдоль плоскости поры обеспечивается за счет радиальных электростатических сил, действующих со стороны иона, а удержание в поперечном направ-

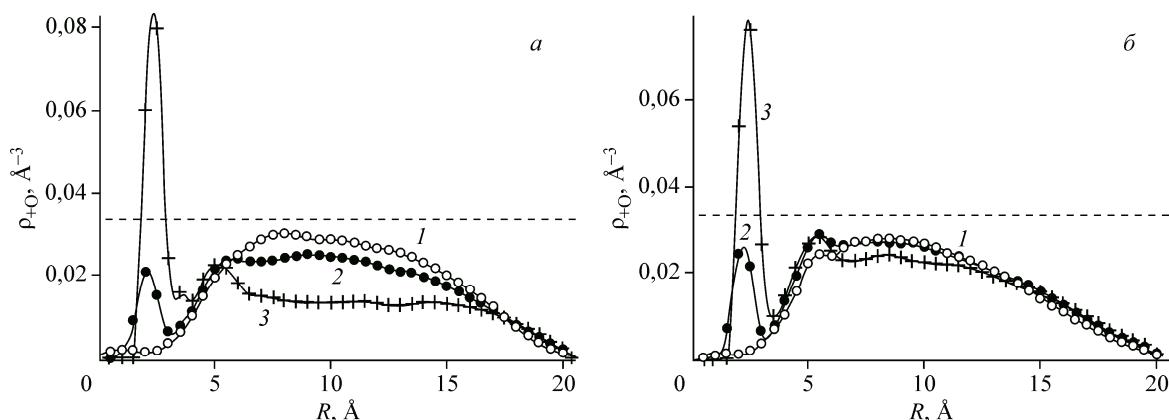


Рис. 3. Радиальные распределения 100 молекул воды вокруг нормали к плоскости нанопоры, проходящей через центр иона Na^+ , фиксированного посередине между стенками, в плоскостях, параллельных плоскости поры, на различных расстояниях от стенки (\AA): 0,25 (1), 1,25 (2), 2,25 (3); 298 К (а), 400 К (б). Плоская нанопора с бесструктурными гидрофобными стенками шириной 5 Å.

Пунктир — плотность воды при нормальных условиях

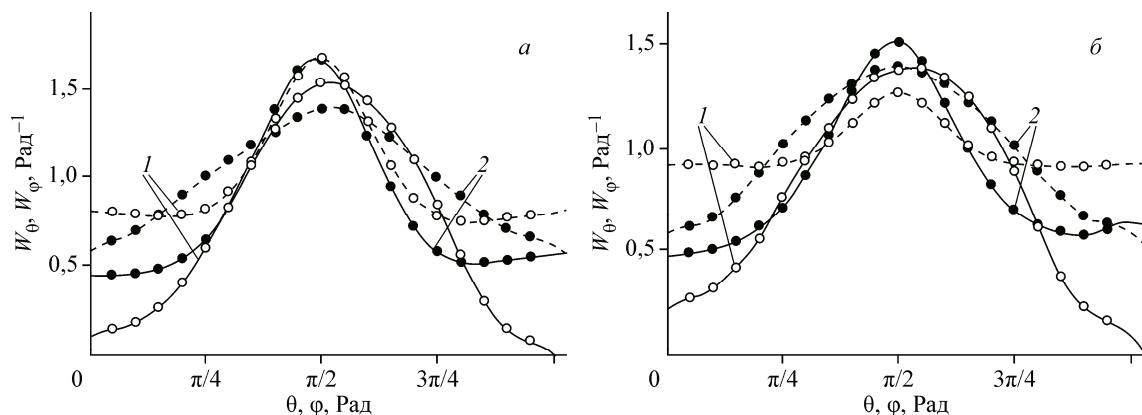


Рис. 4. Угловые распределения 100 молекул воды в поле иона Na^+ , фиксированного посередине между бесструктурными гидрофобными стенками нанопоры шириной 5 Å на различных расстояниях от стенки (\AA): 0,25 (1), 2,25 (2).

Сплошная линия — для угла θ между собственным дипольным моментом молекулы и нормалью к плоскости поры, пунктирная линия — для угла φ поворота молекулы вокруг собственной оси симметрии: 298 К (а), 400 К (б)

лении обеспечивается за счет водородных связей, действующих между молекулами. Против них действуют электростатические силы отталкивания между параллельно ориентированными в поле иона дипольными моментами молекул, что приводит к ослаблению консолидирующего действия водородных связей.

Ориентационный порядок. На рис. 4 представлены распределения по ориентациям собственных дипольных моментов и плоскостей молекул воды. Угол θ между вектором собственного дипольного момента молекулы и нормалью к плоскости нанопоры меняется в интервале $[0, \pi]$. Угол φ — угол поворота плоскости молекулы вокруг вектора ее собственного дипольного момента (вокруг оси вращательной симметрии). Этот угол меняется в том же интервале и отсчитывается от положения, при котором плоскость молекулы совпадает с плоскостью, в которой лежит указанная нормаль и вектор собственного дипольного момента молекулы. Углу $\varphi = 0$ отвечает ориентация плоскости молекулы нормально к плоскости поры. Углу $\varphi = \pi/2$ соответствует минимальный угол между плоскостью молекулы и плоскостью поры. В частности, если одновременно $\theta = \pi/2$ и $\varphi = \pi/2$, плоскость молекулы параллельна плоскости поры.

Из распределений, полученных при комнатной температуре (см. рис. 4, а), видно, что молекулы гидратного сгустка ориентированы преимущественно своими плоскостями параллельно стенкам нанопоры. Об этом говорят максимумы в районе $\pi/2$ для распределений по обоим углам — как в центральной области поры, так и около стенок. Выраженная анизотропия в ориентационном порядке обусловлена условиями внутри плоской нанопоры. При таком ориентационном порядке формирование водородных связей между молекулами в поперечном направлении к плоскости поры затруднено, чем, вероятно, объясняется пониженная прочность гидратного сгустка в поперечном направлении, которая проявляется при нагревании.

В то же время высокую устойчивость к нагреванию демонстрирует ориентационный молекулярный порядок. Распределения, полученные при комнатной (см. рис. 4, а) и повышенной (см. рис. 4, б) температурах, с точностью до статистических погрешностей совпадают. Нечувствительным к температуре оказывается и разброс ориентаций относительно наиболее вероятного положения — полуширина максимумов после нагревания остается равной примерно $\pi/2$.

Водородные связи. Целостность молекулярного ассоциата обеспечивается за счет электростатических взаимодействий с ионом и водородных связей между молекулами. Электростатические взаимодействия между молекулами имеют второстепенное значение и в силу радиальной ориентации молекул в электрическом поле иона производят консолидирующий эффект в направлении силовых линий поля, но разрыхляющий — в направлениях поперек поля. Водо-

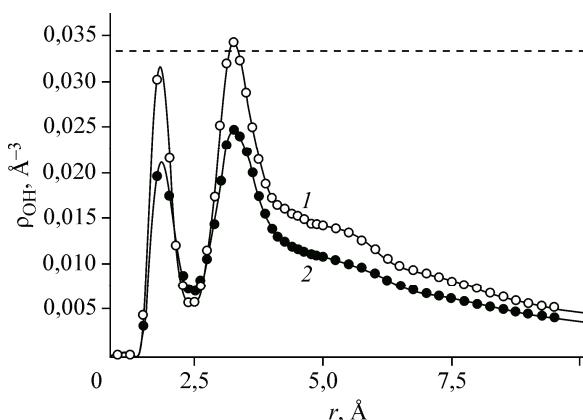


Рис. 5. Пространственная корреляционная функция О—Н для 100 молекул воды в поле иона Na^+ , фиксированного посередине между бесструктурными гидрофобными стенками нанопоры шириной 5 Å: 298 K (1), 400 K (2)

связей. Однако данные моделирования только частично подтверждают эти ожидания. На рис. 5 представлены межмолекулярные атом-атомные корреляционные функции кислород—водород, полученные при комнатной (кривая 1) и повышенной (кривая 2) температурах в системах с одинаковым количеством молекул воды. Функции имеют смысл равновесного среднего количества атомов кислорода других молекул на расстоянии r от атома водорода произвольно выбранной молекулы воды. Функции нормированы на полное количество молекул в системе

$$\int_{\infty}^{\infty} \rho_{\text{OH}}(r) 4\pi r^2 dr = N - 1.$$

При такой нормировке среднее количество водородных связей, кото-

рые молекула устанавливает посредством одного из ее атомов водорода, равно площади под первым (в районе $r = 1,5$ Å) максимумом $\rho_{\text{OH}}(r) 4\pi r^2$. Полное количество водородных связей, в которых молекула выступает в качестве донора, в 2 раза больше. Столько же связей, в которых молекула выступает в качестве акцептора, устанавливаются через атом кислорода. Сравнение кривых 1 и 2 на рис. 5 указывает на заметное уменьшение количества водородных связей при нагревании кластера, при этом длина связи не меняется.

Разрыв водородных связей при нагревании происходит гораздо с более высоким темпом, чем нарушение ориентационного порядка. Сохранение ориентационного порядка с одновременным разрывом водородных связей обеспечивается за счет параллельного разведения молекул в поперечном к плоскости поры направлении. В данной трансформации участвуют молекулы, находящиеся за пределами первого гидратного слоя иона, что подтверждается данными, представленными на рис. 3.

Таким образом, сеть водородных связей в ион-гидратном комплексе $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ заметно более чувствительна к термическим флуктуациям, чем в условиях объемной жидкой фазы фиксированной плотности, где разрыв связей сопряжен с трансформациями в ориентационном молекулярном порядке. В гидратной оболочке существуют дополнительные степени свободы, допускающие разрыв связей без существенного нарушения ориентационного порядка, делая их таким образом менее устойчивыми к термическим флуктуациям. Анизотропные условия плоской нанопоры приводят к разрыву связей, прежде всего, в поперечном к поре направлении.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Различные элементы в структуре ион-гидратного ассоциата $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ демонстрируют к нагреванию разную степень устойчивости. Условия плоской нанопоры вносят в происходящую под действием термических флуктуаций трансформацию системы сильную пространственную анизотропию. Кластер более устойчив в направлениях, параллельных плоскости поры, и менее устойчив к вариациям температуры в поперечном направлении.

Нагревание приводит к ослаблению эффекта выталкивания иона из собственной гидратной оболочки. Высокие температуры способствуют обволакиванию иона молекулами воды. Обволакивание при высоких температурах в условиях плоской нанопоры начинается с формирова-

родные связи более прочные, но являются короткодействующими и сильно зависят от ориентационных корреляций между соседними молекулами.

Устойчивость ориентационного молекулярного порядка к термическим флуктуациям делает ожидаемым и устойчивость водородных

ния двух плоских сгустков, расположенных на противоположных сторонах от иона, которые растут и сливаются, в результате чего ион оказывается во внутренней области кластера. При комнатной температуре образование связного гидратного сгустка завершается задолго до перемещения иона во внутреннюю область.

Несмотря на высокую устойчивость ориентационного молекулярного порядка, нагревание сопровождается разрывом водородных связей между молекулами, более интенсивным, чем в объемной фазе воды. Разрыв происходит преимущественно в поперечном к плоскости нанопоры направлении и приводит к более однородному распределению молекул в сечении поры. При этом длина водородных связей и ее флуктуации заметно не меняются.

В целом, в условиях плоской нанопоры электрическое поле иона и сеть водородных связей способны предотвратить распад гидратной оболочки иона размером до 100 молекул воды во всем диапазоне температур, вплоть до точки кипения воды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ, проект № 3.4808.2017/6.7.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elimelech M., Phillip W.A. // Science. – 2011. – **333**, N 6043. – P. 712.
2. Shannon M.A., Bohn P.W., Elimelech M. et al. // Nature (London). – 2008. – **452**, N 7185. – P. 301.
3. De Vos D.E., Dams M., Sels B.F. et al. // Chem. Rev. – 2002. – **102**, N 10. – P. 3615.
4. Corma A., Iborra S., Velty A. // Chem. Rev. – 2007. – **107**, N 6. – P. 2411.
5. Thompson W.H. // Ann. Rev. Phys. Chem. – 2011. – **62**. – P. 599.
6. Новиков С.Н., Тимошенков С.П., Минаев В.С. и др. // Журн. физ. химии. – 2016. – **90**, № 9. – С. 1396.
7. Yamamoto E., Akimoto T., Hirano Y. et al. // Phys. Rev. E. – 2013. – **87**. – P. 052715.
8. de Groot B.L., Grubmuller H. // Science. – 2001. – **294**, N 5550. – P. 2353.
9. Tajkhorshid E., Nollert P., Jensen M.O. et al. // Science. – 2002. – **296**, N 5567. – P. 525.
10. Vanzo D., Bratko D., Luzar A. // J. Chem. Phys. – 2014. – **140**. – P. 074710.
11. Шевкунов С.В. // Докл. АН. – 2013. – **449**, № 4. – С. 402. [Shevkunov S.V. // Dokl. Phys. – 2013. – **58**, N 4. – P. 121.]
12. Шевкунов С.В. // Коллоид. журн. – 2013. – **75**, № 4. – С. 494. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2013. – **75**, N 4. – P. 444.]
13. Шевкунов С.В. // Журн. общей химии. – 2002. – **72**, № 5. – С. 735. [Shevkunov S.V. // Russ. J. General Chem. – 2002. – **72**, N 5. – P. 685.]
14. Шевкунов С.В. // Журн. общей химии. – 2004. – **74**, № 10. – С. 1585. [Shevkunov S.V. // Russ. J. General Chem. – 2004. – **74**, N 9. – P. 1305.]
15. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2004. – **78**, № 10. – С. 1808. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. – 2004. – **78**, N 10. – P. 1590.]
16. Kou J.L., Zhou X.Y., Lu H.J. et al. // Nanoscale. – 2014. – **6**, N 3. – P. 1865.
17. Zhao S.J., Xue J.M., Kang W.J. // Chem. Phys. – 2013. – **139**. – P. 114702.
18. Gong X.J., Li J.C., Xu K. et al. // J. Am. Chem. Soc. – 2010. – **132**, N 6. – P. 1873.
19. Sint K., Wang B., Kral P. // J. Am. Chem. Soc. – 2008. – **130**, N 49. – P. 16448.
20. Garcia-Fandino R., Sansom M.S.P. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2012. – **109**, N 18. – P. 6939.
21. Bloomfield R., Bloomfield V. // J. Phys. Chem. – 1996. – **100**, N 23. – P. 9977.
22. Shklovskii B.I. // Phys. Rev. E. – 1999. – **60**, N 5. – P. 5802.
23. Netz R.R. // Eur. Phys. J. E. – 2001. – **5**, N 5. – P. 557.
24. Samaj L., Trizac E. // Phys. Rev. Lett. – 2011. – **106**, N 7. – P. 078301.
25. Михайлов Е.Ф., Миронова С.Ю., Макарова М.В. и др. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. – 2015. – **51**, № 4. – С. 484. [Mikhailov E.F., Mironova S.Y., Makarova M.V. et al. // Izvestiya. Atmospheric and Oceanic Physics. – 2015. – **51**, N 4. – P. 423.]
26. Рышкевич Т.И., Миронов Г.Н., Миронова С.Ю. и др. // Изв. Рос. АН. Физика атмосферы и океана. – 2015. – **51**, № 5. – С. 578. [Ryshkevich T.I., Mironov G.N., Mironova S.Y. et al. // Izvestiya. Atmospheric and Oceanic Physics. – 2015. – **51**, N 5. – P. 512.]
27. Баханова Р.А., Киселев В.И., Куку Е.И. и др. Физика облаков и активные воздействия. Тр. Укр. регионального научно-исследовательского института гидрометеорологического института. / Р.А. Баханова, И.Н. Осокина. – М.: Гидрометеоиздат, 1991. – Вып. 242. – С. 102.

28. Водопьянов М.Я., Пермяков Г.Н., Чурбанов Е.В. Тр. Всесоюз. конф. "Активные воздействия на гидрометеорологические процессы". – Нальчик, 22–25 октября 1991 г. – СПб.: Гидрометеоиздат, 1995. – 2. – С. 166.
29. Шевкунов С.В. // Журн. экспер. и теор. физики. – 2008. – 134, № 6. – С. 1130. [Shevkunov S.V. // J. Exper. Theor. Physics. – 2008. – 107, N 6. – P. 965.]
30. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2005. – 79, № 10. – С. 1860. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. – 2005. – 79, N 10. – P. 1653.]
31. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2005. – 67, № 4. – С. 548. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2005. – 67, N 4. – P. 497.]
32. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2014. – 76, № 4. – С. 533. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2014. – 76, N 4. – P. 490.]
33. Шевкунов С.В. // Электрохимия. – 2014. – 50, № 12. – С. 1250. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Electrochemistry. – 2014. – 50, N 12. – P. 1118.]
34. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2014. – 88, № 10. – С. 1556. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – 88, N 10. – P. 1744.]
35. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2016. – 78, № 1. – С. 107. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2016. – 78, N 1. – P. 121.]
36. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2016. – 90, № 5. – С. 755. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2016. – 90, N 5. – P. 1015.]
37. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2016. – 78, № 2. – С. 225. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2016. – 78, N 2. – P. 242.]
38. Шевкунов С.В. // Теплофизика высоких температур. – 2015. – 53, № 2. – С. 270. [Shevkunov S.V. // High Temperature. – 2015. – 53, N 2. – P. 259.]
39. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: ИЛ, 1960.
40. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2010. – 72, № 1. – С. 78. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2010. – 72, N 1. – P. 93.]
41. Шевкунов С.В. // Электрохимия. – 2013. – 49, № 3. – С. 255. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Electrochemistry. – 2013. – 49, N 3. – P. 228.]
42. Dzidic I., Kebarle P. // J. Phys. Chem. – 1970. – 74, N 7. – P. 1466.
43. Dang L.X., Smith D.E. // J. Chem. Phys. – 1993. – 99, N 9. – P. 6950.
44. Herce D.H., Perera L., Darden T.A. et al. // J. Chem. Phys. – 2005. – 122. – P. 024513 (1 – 10).
45. Шевкунов С.В. // Хим. физика. – 2003. – 22, № 1. – С. 90. [Shevkunov S.V. // J. Adv. Chem. Physics. – 2003. – 2, N 1. – P. 109.]
46. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2002. – 64, № 2. – С. 270. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2002. – 64, N 2. – P. 243.]
47. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2002. – 76, № 4. – С. 583. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. – 2002. – 76, N 4. – P. 499.]
48. Шевкунов С.В. // Колloid. журн. – 2011. – 73, № 2. – С. 267. [Shevkunov S.V. // Colloid J. – 2011. – 73, N 2. – P. 275.]
49. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2009. – 83, № 6. – С. 1108. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2009. – 83, N 6. – P. 972.]
50. Шевкунов С.В. // Журн. физ. химии. – 2014. – 88, № 2. – С. 326. [Shevkunov S.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. – 2014. – 88, N 2. – P. 313.]
51. Шевкунов С.В. // Журн. структур. химии. – 2016. – 57, № 1. – С. 108. [Shevkunov S.V., J. Struct. Chem. – 2016. – 57, N 1. – P. 104.]