**Спектры комбинационного рассеяния света межмолекулярных колебаний воды и слабых водных растворов.**

А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, А.А.Крайский.

Роль комбинационного рассеяния для исследований межмолекулярных связей была осознана уже в первые годы после открытия эффекта [1] и через несколько лет был проведен ряд исследований [2]. К середине 50-х гг. метод КР сыграл важную роль в исследованиях водородной связи [3]. В конденсированном состоянии молекулы воды связаны водородными связями. Низкочастотные (НЧ) спектры комбинационного рассеяния света (4 см-1 – 350 см-1) возникают на межмолекулярных колебаниях воды и отражают динамику сетки водородных связей. Каждая молекула воды может быть связана с 4-мя молекулами. В твердом состоянии (обычный лед) все молекулы связаны и связи довольно стабильны. В жидком состоянии связи нестабильны: постоянно рвутся и возникают. При этом лишь часть молекул имеет 4 связи [4]. В растворах посторонние частицы изменяют структуру и динамику сетки и это используется для понимания строения сетки и для аналитических целей. Следует отметить, что в слабых растворах в НЧ области мы видим сигнал лишь от водородной связи воды. При исследовании НЧ спектров воды принято делать редукцию полученного спектра. В результате получают спектр динамической восприимчивости в котором отражаются лишь динамические свойства среды [5]. В таком спектре наблюдаются 2 горба: около 50 см-1 (НЧ) и 180 см-1 (ВЧ). Они аппроксимируются лоренцианами с 3-мя параметрами для каждого. В аппроксимирующую функцию мы включили еще релаксационный член с 2 параметрами и постоянный фон с одним параметром [6]. Общее количество свободных параметров 9. Эта функция очень хорошо аппроксимирует реальный спектр в области 4 – 320 см-1.

Для растворов перекиси водорода в диапазоне 3% - 0,04% по концентрационным зависимостям параметров **оценен радиус искажений структуры связей**, составивший около 0.9 нм [6]. Все спектральные параметры от спектра к спектру заметно флуктуируют. При этом **для каждой полосы обнаружена линейная корреляция между квадратом ее ширины и квадратом положения ее максимума** (двумерные спектральные координаты) [6]. Это удалось объяснить с точки зрения свободных затухающих колебаний классического осциллятора [7]. Из значений параметров этой связи следует, что обе колебательные полосы неоднородно уширены. На основе этих представлений с помощью полученных параметров получены коэффициенты неоднородного уширения, однородные ширины линий, времена затухания колебания и значения собственных частот колебаний. Эти частоты хорошо совпали с длиной волны ИК поглощения воды. Времена затухания для перекиси водорода и воды для ВЧ колебания практически совпали, а для НЧ колебания для перекиси времена затухания почти в 1.5 раза меньше, чем для воды. В серии с большим количеством спектров (51) точки в спектральных плоскостях распределились для обоих колебаний в протяженных областях и по частотам, и по ширинам. При этом **для каждого колебания они делятся на 2 участка, которые разделены полосой с очень малой плотностью точек** [8]. Одна область, более высокочастотная, другая – низкочастотная. Для каждой определяются свои эффективные коэффициенты неоднородности, которые для ВЧ колебания равны, и собственные частоты, которые для этого колебания разнятся примерно на 2 см-1. При этом верхняя совокупность точек образует три почти параллельные прямые, образуя группы с постоянной для каждой линии собственной частотой. Т.о. можно утверждать, что **плотности состояний в этой части спектральной плоскости существенно неоднородны** [8]. Одновременно была проведена **запись спектров 9% раствора хлорида натрия** в ампуле для инъекций (41 точка) [9]. Общий характер поведения точек в спектральных областях аналогичен воде. Однако **эллипсы рассеяния точек в спектральных координатах для хлорида натрия и для воды** **различаются.**

По заказу ООО «НПФ «Материа Медика Холдинг» мы исследовали по нашей методике представленные фирмой образцы воды и водные растворы.

**Образцы для исследования.**

Образец 1 - «растворы» антител к интерферону-гамма (АТ к ИФНг) в сверхнизкой концентрации (расчетная концентрация 2,5\*10-23 мг/мл).

Образец 2 - растворы диклофенака натрия в сверхнизкой концентрации (расчетная концентрация 1\*10-21 мг/мл). Концентрация снижалась последовательным разбавлением в 100 раз с интенсивным перемешиванием на каждом шаге, всего 12 шагов. Растворитель - очищенная вода, производимая Milli-Q Integral 5 (Merck Millipore).

**Контроль**: – образец 3 - аналогичным способом приготовленные растворы, где вместо исходной субстанции для разведения использована вода Milli-Q.

Образец 4 - вода Milli-Q, используемая в качестве растворителя (исходная вода).

Для каждого измерения предоставлялась новая кювета с образом. В один день записывали по одному спектру всех 4-х образцов. Было проведено 20 записей спектров для каждого образца.

В спектральных координатах сопоставлены распределения спектральных параметров, которые характеризуется своим эллипсом рассеяния [9, 10]. Для НЧ колебания эллипсы всех 4 образцов заметно различаются расположением и размерами, причем обработанные образцы (1-3) слегка отличаются от исходной воды и эллипс для биологического образца отличается от всех сильнее. Для ВЧ колебания эллипс биологического объекта отличается значительно от остальных эллипсов, которые между собой различаются незначительно.

При записи 5 спектров в другой серии экспериментов в течении 3 недель одной и той же кюветы с исходной воды с интервалами между записями в несколько дней для ВЧ колебания 4 точки из 5 легли на прямую зависимость со стандартным отклонением около 0.01 см-1 [10]. Для них получена собственная частота колебания 182.97 см-1, среднее время затухания колебания 72 фс. Для НЧ колебания воды и для обоих полос в других образцах этот эффект не наблюдался.

[1] Ландсберг Г.С. // Успехи химии. 1932. Т. 1, №4. С.464.

[2] Волькенштейн М.В. // УФН. 1937. Т. XVIII. №2. C.153.

[3] Малышев В.И. // УФН. 1957. Т. LXIII. № 2, с.323.

[4] Г.Г.Маленков. Структура и динамика жидкой воды. Журнал структурной химии, 2006, т.47, Приложение, S5-S35.

[5] M. H. Brooker, O. F. Nielsen, and E. Praestgaard, Assessment of Correction Procedures for Reduction of Raman Spectra, J.Raman Spectrosc. 19, 71-78 (1988).

[6] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, Низкочаcтотные cпектpы комбинационного pаccеяния cвета в воде и cлабыx водныx pаcтвоpаx. пpоcтpанcтвенная неодноpодноcть в pаcтвоpе пеpекиcи водоpода, Биофизика, 57, (6), c. 965 -972 (2012).

[7] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Определение собственных частот и однородных ширин линий межмолекулярных колебаний в воде и в водных растворах перекиси водорода с помощью КРС, Оптика и спектроскопия, 124, (5), с.628‑634 (2018)

[8] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, А.А.Крайский. Особенности распределения спектральных параметров межмолекулярных колебаний в воде, полученных с помощью КРС. Оптика и спектроскопия, 2020, т.128, вып.2,, с.195‑203

[9] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, А.А.Крайский. Свойства спектров комбинационного рассеяния межмолекулярных колебаний воды и слабых водных растворов пероксида водорода и хлорида натрия. Сборник трудов второй всероссийской конференции «Физика водных растворов», Президиум РАН, Москва, 17-18октября 2019 г. Тезисы докладов – Москва, 2019. С.48-49 – 100 с.

DOI: 10.24411/9999-012A-2019-10019

Электронный ресурс доступно <https://cyberleninka.ru/article/n/svoystva-spektrov-kombinatsionnogo-rasseyaniya-mezhmolekulyarnyh-kolebaniy-v-slabyh-vodnyh-rastvorah-peroksida-vodoroda-i-hlorida> 01.12.2019

[10] А.В.Крайский, Н.Н.Мельник, А.А.Крайский. Исследования межмолекулярных колебаний в водных растворах высоких разбавлений с помощью спектров комбинационного рассеяния. Сборник трудов второй всероссийской конференции «Физика водных растворов», Президиум РАН, Москва, 17-18октября 2019 г. Тезисы докладов – Москва, 2019. С.87 – 100 с.

DOI: 10.24411/9999-012A-2019-10036

Электронный ресурс доступно <https://cyberleninka.ru/journal/n/sbornik-trudov-konferentsii-fizika-vodnyh-rastvorov?i=1047049> 01.12.2019