



Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук

Тезисы докладов
конференции
Физика водных растворов

12 декабря 2018 г.

г. Москва
2018

УДК 536.424; 621.375.826

Тезисы докладов конференции «Физика водных растворов». – 2018. – 28 с.
ISBN 978-5-905109-01-0

В сборнике представлены тезисы докладов конференции, посвященной проблемам спонтанного и вызванного внешними воздействиями формирования в жидкости контролируемых неоднородностей микро- и наномасштаба.

Организатор конференции

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Председатель конференции

академик РАН И.А. Щербаков

Председатель программного комитета конференции

Г.А. Ляхов, ИОФ РАН

Оргкомитет

В.И. Пустовой, ИОФ РАН

Н.П. Хакамова, ИОФ РАН

Т.Б. Воляк, ИОФ РАН

Составители

Т.Б. Воляк, Г.А. Ляхов, В.И. Пустовой

Тезисы конференции выложены на сайте ИОФ РАН
<http://www.gpi.ru/conferences/pws-2018/>

ISBN 978-5-905109-01-0

© Коллектив авторов, 2018

© Институт общей физики им. А.М. Прохорова
Российской академии наук, 2018

Содержание

Щербаков И.А. Нанообъекты как составная часть водных растворов	3
Ляхов Г.А. , Щербаков И.А. Подходы к физическим механизмам и теории низкоконтрационных эффектов в водных растворах	5
Бункин Н.Ф. , Шкирин А.В., Гудков С.В., Пеньков Н.В., Чириков С.Н., Козлов В.А. Физическая природа мезоскопических неоднородностей в высокоразбавленных водных суспензиях белковых частиц	9
Пеньков Н.В. , Яшин В.А., Швирст Н.Э., Фесенко Е.Е. Терагерцовая спектроскопия как метод исследования структуры водных растворов	11
Фесенко Е.Е. , Глущтейн А.Я., Чемерис Н.К., Казаченко В.Н. , Гелетюк В.И. Действие миллиметровых волн на ионные каналы клеточных мембран. Роль воды	13
Бункин Н.Ф., Ляхов Г.А., Шкирин А.В. , Кобелев А.В., Пеньков Н.В., Фесенко Е.Е. (мл.) Мезокапельная гетерогенность водных растворов полярных органических соединений при низких концентрациях	14
Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Кудрявцева А.Д., Тареева М.В., Чайков Л.Л. , Чернега Н.В., Шевченко М.А. Структура частиц водной эмульсии: исследование оптическими методами	16
Лобышев В.И. Диэлектрические характеристики разбавленных растворов диклофенака	18
Лященко А.К. Диэлектрические и радиояркие спектры водных растворов и возможные биологические эффекты миллиметровой области	20
Бармина Е.В., Гудков С.В., Симакин А.В., Шафеев Г.А. Диссоциация жидкостей под действием плазмы лазерного пробоя	21
Бункин А.Ф. , Першин С.М. Изучение физики гидратирования биомолекул и наночастиц в водных растворах и суспензиях методами когерентной лазерной спектроскопии	24
Першин С.М. Бимодальная концентрационная зависимость рассеяния Рэлея и смещения гравитационного центра ОН полосы КР в водном растворе фенозана калия. Модель гидратации	25

Нанообъекты как составная часть водных растворов

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Существует большое число физических явлений, подчиняющихся не наивному принципу «чем больше, тем лучше», а принципу оптимальных условий для достижения максимума положительного эффекта.

Классическим примером является хорошо изученный эффект концентрационного тушения люминесценции. Здесь с увеличением от нуля концентрации активных центров интенсивность люминесценции растет и достигает максимума при оптимальной концентрации, а при более высоких концентрациях свечение подавляется.

Безусловно, существуют и другие примеры, в которых действует принцип «чем меньше, тем лучше» или реализуется эффект насыщения, когда первоначальное изменение условий ведет к росту эффекта с последующим его замедлением и, в итоге, к полной независимости от изменений воздействия.

Указанный принцип может действовать и в физике водных растворов.

Этот раздел физики характеризуется широкой областью исследований и приложений. С достаточной полнотой невозможно охватить существенную часть его проблем в ограниченных временных рамках одной небольшой конференции. Тем не менее представляется целесообразным пойти на обсуждение, преследуя цель найти определенную общность в самых различных явлениях физики растворов.

Круг этих явлений чрезвычайно разнообразен. Он включает в себя биологическую активность растворов, подавление шумности подводных лодок, а также эффекты высоких степеней разведения растворов, столь неоднозначно воспринимаемые из-за отсутствия их удовлетворительного объяснения. Дискуссии вокруг высоких степеней разведения являются особенно острыми в силу их применения без четкого понимания механизмов воздействия на организм человека. Остаются и сомнения в принципиальной возможности существования таких эффектов.

Естественна наша априорная сдержанность в оценке возможной «прорывности» результатов, представляемых в докладах. Настоятельно желаемыми были бы оценки достоверности выводов и точности экспериментальных измерений, а главное, попытки найти объяснения, не противоречащие фундаментальным основам физики.

К настоящему времени общепризнано, что внешние воздействия — оптическое, плазменное, механическое, дегазация и, наоборот, газонасыщение — могут кардинально изменять макроскопические свойства жидких растворов, а также их ионный и молекулярный состав.

Сразу после появления лазеров в начале шестидесятых годов А.М. Прохоровым с сотрудниками был открыт светогидравлический эффект. Он состоит в том, что при фокусировке лазерного излучения в жидкость в ней возникает ударная волна, которая может разрушать находящиеся в жидкости

мишени. Ударная волна возникает за счет схлопывания воздушных пузырей, образующихся в жидкости под действием лазерного излучения. Впоследствии с использованием этого эффекта был создан уникальный медицинский комплекс «Лазурит» — литотриптор, прибор для разрушения камней в организме человека.

Было установлено, что воздействие лазерного излучения наносекундной длительности на водные растворы существенно изменяет их ионный состав. Происходит разложение воды на молекулярные водород, кислород и пероксид водорода. Под действием создаваемой в фокусе излучения лазера плазмы образуются также гидроксидные радикалы.

Известны результаты взаимодействия воды с аргоновой плазмой, приводящего к образованию пероксида водорода (полученный водный раствор назван плазмолитом). Разработанная технология позволяет изменять концентрацию пероксида в широких пределах.

Эксперименты по исследованию биологической активности плазмолита, проводимые с различными сельскохозяйственными культурами, выявили ее существенную концентрационную зависимость. Применение высоких концентраций пероксида (10^{-6} моль/л) приводит к полному подавлению эволюции растений. Плазмолит с концентрацией 10^{-7} моль/л не оказывает никакого влияния, раствор же с концентрацией плазмолита 10^{-8} моль/л оказывает значительное положительное воздействие на развитие сельскохозяйственных культур.

Анализ перечисленных результатов позволяет выдвинуть гипотезу о том, что в основе всех перечисленных явлений лежат сходные механизмы, обусловленные наличием нанообъектов в водных растворах. Ударная волна образуется за счет кавитации пузырьков воздуха, имеющих наноразмеры. Образование кластеров из наноразмерных частиц, всегда присутствующих в водных растворах, приводит к усилению лазерного электромагнитного поля, возможно, на несколько порядков, что стимулирует процессы диссоциации молекулы воды под действием электронного удара плазмы. Нестационарное механическое воздействие на воду также может приводить к кластеризации наноразмерных частиц.

По мнению устроителей, подбор докладов, представленных на конференции, должен способствовать, в частности, подтверждению или опровержению высказанной гипотезы о роли нанообъектов в различных процессах, проходящих в водных растворах при воздействии внешних возмущений.

Подходы к физическим механизмам и теории низкоконцентрационных эффектов в водных растворах

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Анализ большого числа экспериментальных результатов показывает, что образование нанообъектов (кластеризация) имеет место в различных агрегатных состояниях: кристаллическом, стеклообразном и жидком, в частности в водных растворах.

В кристаллах CaF_2 , активированных ионами Nd^{3+} , это явление обусловлено необходимостью компенсации избыточного заряда, что приводит к образованию тетрагональных оптических центров. Связывание этих центров в пары происходит при гораздо меньших концентрациях, чем это определяет статистика. Дальнейшее повышение концентрации приводит к образованию более сложных тетраэдрических комплексов (Рис. 1), состоящих из четырех тетрагональных оптических центров (Рис. 2).

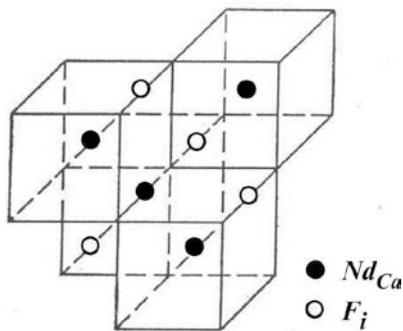


Рис. 1. Модель четверного тетраэдрического комплекса ($F_i: \text{Nd}_{\text{Ca}})_4$.

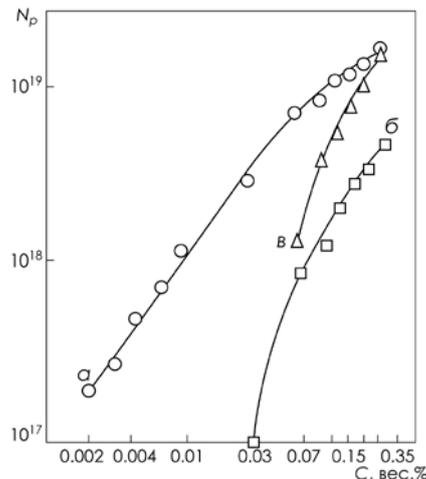


Рис. 2. Концентрационная зависимость абсолютного числа активных центров Nd^{3+} : (а) единичный тетрагональный центр, (б) парный центр, (в) четырехчастичный центр.

Это нестандартное поведение примеси приводит к аномалиям концентрационных зависимостей таких макроскопических свойств, как поглощение (формально — нарушение закона Бугера–Ламберта–Бэра (Рис. 3) и квантовый выход люминесценции (Рис. 4).

В активированных стеклах также имеет место нарушение статистического распределения примеси — сегрегация активатора. Была обнаружена корреляция вероятности ион-ионных взаимодействий с интенсивностью центральной компоненты рэлеевского рассеяния, обусловленной, в частности, флуктуациями концентрации (Рис. 5) [1].

В представленном примере речь идет о кооперативной сенсбилизации люминесценции, когда два инфракрасных возбуждения иона Yb^{3+} ($^2F_{5/2}$) в едином акте передают свою энергию третьей частице (Tb^{3+} (5D_4)), возбужденное состояние которой соответствует видимой части спектра. Особенностью этого процесса является очень сильная зависимость от расстояния ($R^{-18} - R^{-20}$). Поэтому обнаруженная корреляция однозначно свидетельствует о скоплении активаторов в

определенных частях стеклнной матрицы. В данном случае это область с содержанием K_2O . Чем меньше концентрация K_2O , тем меньший объем стекла доступен вхождению взаимодействующих частиц.

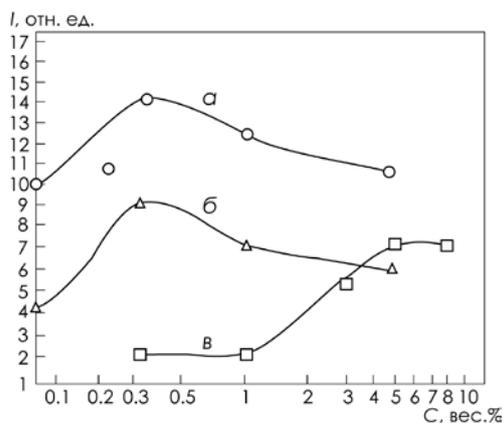


Рис. 3. Концентрационная зависимость приведенного поглощения ионов Nd^{3+} в кристаллах (а) CaF_2 , (б) SrF_2 и (в) BaF_2 .

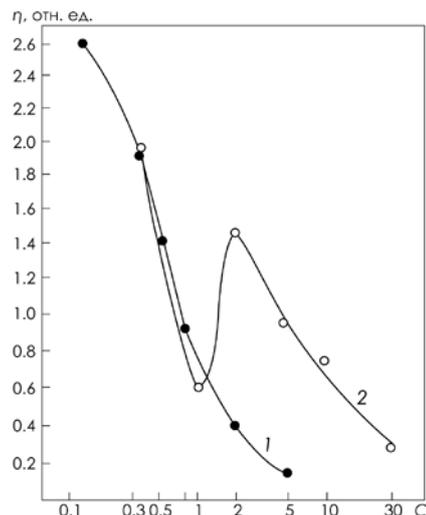


Рис. 4. Концентрационные зависимости величины относительного квантового выхода люминесценции η при $T = 77$ К: (1) $Nd^{3+}:SrF_2$, (2) $Nd^{3+}:BaF_2$.

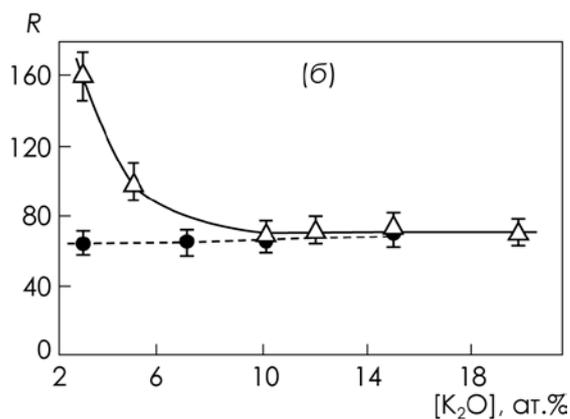
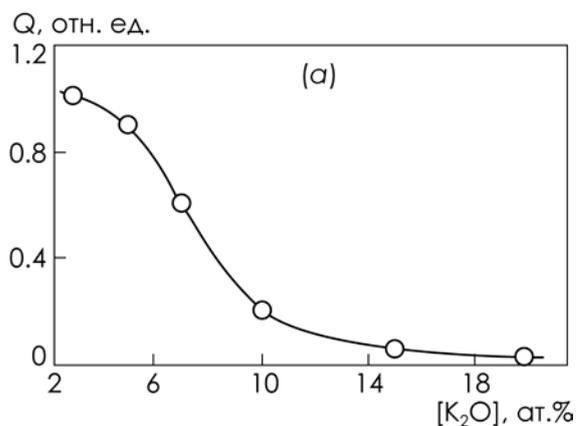


Рис. 5. (а) Эффективность Q преобразования излучения Nd-лазера в люминесценцию ионов Tb^{3+} с уровня 5D_4 ; (б) отношение R интенсивностей центральной компоненты рэлеевского рассеяния и мандельштам-бриллюэновского компоненты.

В жидкости процессы агрегации также могут происходить уже при достаточно малых концентрациях. Об этом свидетельствует, в частности, рэлеевское рассеяние, обусловленное наличием нанобъектов в растворе. Однако метод рэлеевского рассеяния не дает информации о природе нанобъектов, приводящих к рассеянию. Не существует и удовлетворительного объяснения аномалии интенсивности рассеяния при разбавлении растворов.

Анализ конфигураций и свойств активных ионных агрегатов в кристаллах обеспечивается квантовым расчетом в согласовании со спектральными и релаксационными данными эксперимента. Для жидких сред (структурно нерегулярных) исходными служат термодинамические уравнения состояния воды и водных растворов. Ключевым является учет водородных связей (ВС) между

молекулами воды и растворимого вещества. Построены аналитические модели частных механизмов вклада ВС в уравнения PVT - и CT -состояний.

Модель *I*, выделяющая энтропийный вклад ВС, описывает «раствор» молекул H_2O и (безмассовых, но обладающих энергией) ВС между ними (каждая молекула может иметь до 4 связей с соседними). Она качественно правильно описывает фазовый переход (с критической точкой (КТ) P_c, V_c, T_c) в газовое состояние без ВС и минимум теплоемкости в жидком состоянии (Рис. 6).

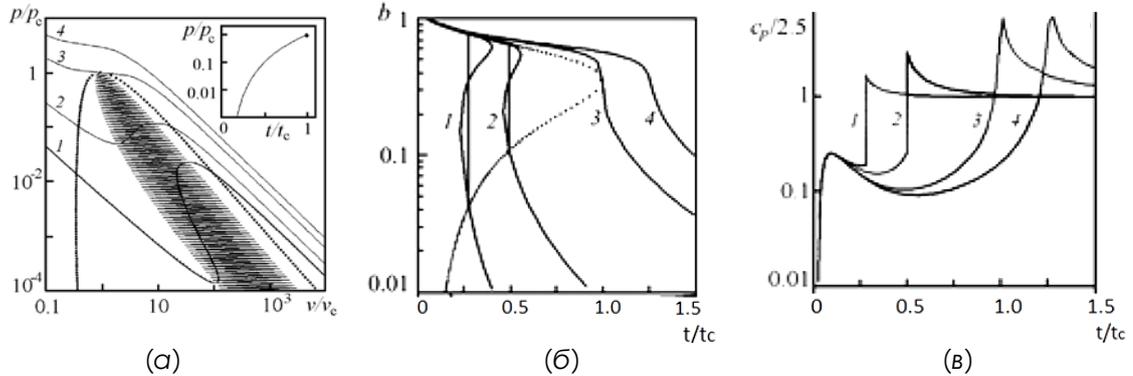


Рис. 6. (а) Изотермы $p(v)$ при $t/t_c = 0.3$ (1), 0.5 (2), 1 (3) и 1.5 (4); (б) температурные зависимости плотности числа ВС и (в) изобарической теплоемкости при $p/p_c = 0.01$ (1), 0.1 (2), 1.0 (3) и 2.0 (4).

Для «мерцающих» (локально живущих короткое время) ВС в моножидкости построена модель *II* дихотомического шума (ДШ) энергии межмолекулярного взаимодействия. Фоккер-планковский подход дает здесь обобщение PVT -уравнения Ван-дер-Ваальса (Рис. 7).

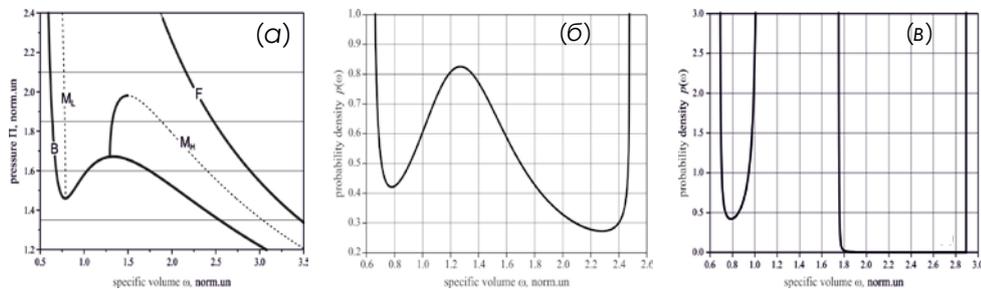


Рис. 7. Изотермы ВДВ-жидкости с «мерцающими» ВС (а). Параметры ДШ $\varepsilon_W = 0.98, \gamma_W = 0.1, q_W = 0.5$, температура $\theta = 1.88$. Изобары вероятности $p(\omega)$ (ω — удельный объем) при давлениях $\Pi = 1.85$ (б), 1.6 (в).

При охлаждении (от рис. 7б к Рис. 7в) модель описывает расслоение на легкие и тяжелые жидкие и газовые фазы.

Модель «мерцаний» *III* была применена к описанию расслоения бинарного раствора с перекрестными ВС. Уравнение CT -состояния раствора получено тем же методом, что и в модели *II*. Помимо классической верхней (по температуре) КТ при умеренных значениях C , из анализа решений этого уравнения следует существование, во-первых, нижней КТ, обнаруженной в исследованиях [2], во-вторых, КТ при низких концентрациях (Рис. 8).

Этот анализ указывает и на возможность формирования при низких C капельной фазы [3].

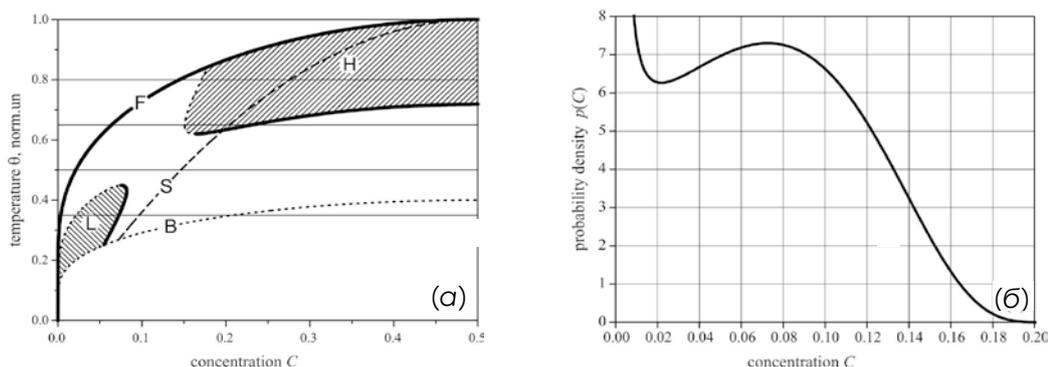


Рис. 8. Решение уравнения состояния бинарного раствора с перекрестными «мерцающими» ВС (параметры шума $\varepsilon = 0.6$, $\gamma = 5.0$ и $q = 0.35$): (а) TC -кривая экстремумов плотности вероятности $p(C)$; (б) зависимость $p(C)$ при температуре $\theta = 0.35$. Область применимости теории ограничена бинодалями F и B . Жирные линии отмечают положения максимумов функции $p(C)$, линия S — спинопаль раствора без связей.

Для совместного анализа процессов физического расслоения растворов и химических реакций в них построена модель IV кинетики энзимной реакции с белыми (ланжевенновскими) шумами среды. Модель обнаружила индуцированный шумом фазовый переход ВДВ-типа в этой реакции. ВДВ-«уравнение состояния» в этом случае связывает концентрации энзима E и субстрата S , а также внешний поток субстрата I . Соответствие двух задач задают эквивалентности $v/b-1 \leftrightarrow u$, $bP/T+1 \leftrightarrow \langle r \rangle$, $a/bT \leftrightarrow p^2$, где $u \sim S$, $r \sim (E + S)/I$, $\langle r \rangle$ и p^2 — соответственно среднее значение и квадратичные флуктуации переменной r , a и b — константы уравнения Ван-дер-Вальса. Таким образом, может иметь место фазовый переход, т.е. резкие взаимные изменения концентраций реакционных компонент.

Представленные аналитические модели — это только первые, но, на наш взгляд, необходимые шаги к детальному анализу аннотируемой проблемы. Они, разумеется, требуют объединения и обобщения, особенно с включением в анализ капельных фаз. Отметим, что для важной задачи анализа «сильных разбавлений» и резких перемешиваний раствора подходящим представляется использование математического аппарата теории перемежаемости. Здесь перспективны также поиски лавинных реакционных механизмов.

Надеемся, что конференция хоть в какой-то мере продвинет понимание физики аномалий, наблюдаемых в водных растворах.

Литература

1. Дмитриук А.В., Карапетян Г.О., Маненков А.А., Осико В.В., Ритус А.И., Щербаков И.А. Корреляция эффективности кооперативной сенсibilизации люминесценции с интенсивностью релеевского рассеяния // Квантовая электроника. Т. 4, № 8. С. 1661–1665 (1977).
2. Фабелинский И.Л., Кривохижа С.В., Чайков Л.Л. Экспериментальное исследование растворов с «двойной» критической точкой // УФН. Т. 149, вып. 6. С. 328–331 (1986).
3. Bunkin N.F., Shkirin A.V., Lyakhov G.A., Kobelev A.V., Penkov N.V., Ugraitskaya S.V., and Fesenko E.E. (Jr.) Droplet-like heterogeneity of aqueous tetrahydrofuran solutions at the submicrometer scale // J. Chem. Phys. Vol. 145. P. 184501 (2016).

Н.Ф. Бункин^{1,2}, А.В. Шкирин¹, С.В. Гудков¹, Н.В. Пеньков³,
С.Н. Чириков⁴, В.А. Козлов²

Физическая природа мезоскопических неоднородностей в высокоразбавленных водных суспензиях белковых частиц

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

² Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

³ Институт биофизики клетки РАН

⁴ Научно-исследовательский ядерный университет МИФИ

Оптико-физическими методами исследована технология «кратных разведений» на примере водных суспензий белковых частиц. Специалистами по химии, биологии и медицине ранее были сформулированы утверждения о том, что жидкие образцы, полученные сверхвысокими разведениями в воде, обладают биологической активностью (БА). Для объяснения причин БА был выдвинут ряд гипотез, не получивших до сих пор физического обоснования.

При исследовании низкоконтрационных суспензий следует, прежде всего, иметь в виду, что даже в глубоко очищенных водных растворах, используемых в качестве среды для приготовления фармакологических препаратов, возможно присутствие нанопузырьков (бабстонов) [1], а также неустраняемых в технологии примесных частиц.

Мы исследовали суспензии антител (АТ) с исходной концентрацией $C = 5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ в воде (Milli-Q). Исходные суспензии, а также их образцы, подвергнутые процедуре последовательных сотенных разведений (конечная кратность С12, что соответствует 10^{-24} от исходной концентрации), исследовались в течение одного дня. Растворы готовили и хранили во флаконах из прозрачного боросиликатного стекла (химически стойкого) объемом 20 мл (Glastechnik Grafenroda GmbH, Германия). Для приготовления С12 раствора использовали 12 одинаковых флаконов. В первый флакон наливали 9,9 мл растворителя и добавляли 0,1 мл исходной суспензии антител. Далее флакон закрывали крышкой и перемешивали на виброплатформе Вортекс MSV-3500 в течение 1 мин с частотой 30 Гц для создания равномерного распределения частиц по объему. Таким образом получали раствор С1. Для приготовления раствора С2 во второй флакон наливали 9,9 мл растворителя и добавляли 0,1 мл раствора С1, а затем перемешивали. Эта процедура повторялась 12 раз.

Для неинвазивного анализа жидких образцов был использован, во-первых, метод динамического рассеяния света (ДРС). Этот метод позволяет определять размеры рассеивателей: по измерениям временной корреляционной функции интенсивности света, рассеянного диффундирующими частицами, можно восстановить их распределение по размерам. Для надежной интерпретации полученных в этом эксперименте результатов необходимо, чтобы среднее по времени число частиц в объеме рассеяния было не меньше 0,01, что соответствует объемной концентрации рассеивающих частиц $10^3 - 10^4 \text{ см}^{-3}$ [2].

Независимым методом лазерной фазовой микроскопии (ЛФМ) мы измеряли оптическую разность хода между предметной волной и волной, отраженной

от зеркальной подложки кюветы с жидким образцом. Это позволяет получать информацию как о размерах частиц, так и об их коэффициенте преломления. Измерения ДРС показали, что в исходной водной суспензии АТ в воде наряду с одиночными АТ размером ~ 10 нм присутствуют 300-нм частицы, объемная плотность числа которых равна $4 \cdot 10^7$ см⁻³. В эксперименте по ЛФМ было получено, что 300-нм частицы имеют показатель преломления $n = 1,5 \pm 0,02$. Известно [3], что для белковых макромолекул $n \geq 1,53$, т.е. найденное значение $n = 1,5$ указывает на агрегативное происхождение 300-нм частиц из мономерных АТ. Оказалось, что в суспензии, разведенной в воде до С12, также присутствуют частицы с коэффициентом преломления 1,5, что может соответствовать белковым агрегатам. Оценка концентрации таких частиц дает 10^3 – 10^4 см⁻³. Однако формальная оценка концентрации по кратности разведения дает $10^7 \cdot 10^{-24} = 10^{-17}$ см⁻³, а в таком случае мы не должны были увидеть никаких белковых агрегатов. Это противоречие может быть разрешено, если при разведении действует физический механизм, существенно повышающий локальную (эффективную) концентрацию взвешенных частиц. Анализ наших экспериментов указывает, что таким механизмом в нашем случае служила пузырьковая флотация.

Ранее было показано [4], что при перемешивании суспензий наночастиц на виброплатформе в воде формируется большое число пузырьков разных размеров — от нано- до миллиметровых. К крупным пузырькам могут прилипнуть как отдельные белковые частицы, так и белковые агрегаты. По окончании перемешивания комплексы из крупных пузырьков и белковых частиц всплывают на поверхность. Оценка скорости ламинарного всплытия дает ~ 10 см/с, т.е. в течение 1 мин (после перемешивания) все комплексы достигают поверхности. Наши наблюдения показали, что на поверхности жидкости крупные пузырьки разрушаются, и в приповерхностном слое остаются отдельные АТ, агрегаты АТ и комплексы агрегатов АТ с нанопузырьками. Отдельные АТ и агрегаты АТ очень медленно оседают на дно со скоростями соответственно ≈ 5 нм/с и ≈ 1 мкм/с. При отборе пробы мы погружали дозатор именно на поверхность жидкости, поэтому каждый раз при отборе пробы в следующий образец попадало примерно одинаковое количество белковых частиц. Следовательно, концентрация белковых частиц в водных образцах может сохраняться на физически детектируемом уровне даже после многократных разведений.

Литература

1. Бункин Н.Ф., Бункин Ф.В. Бабстонная структура воды и водных растворов электролитов // УФН. Т. 186. С. 933–952 (2016).
2. Бункин Н.Ф., Шкирин А.В., Суязов Н.В., Чайков Л.Л., Чириков С.Н., Кириченко М.Н., Никифоров С.Д., Тымпер С.И. Влияние малых концентраций рассеивателей и длительности регистрации сигнала на результаты их измерений методом динамического рассеяния света // Квантовая электроника. Т. 47, № 10. С. 949–955 (2017).
3. Hand D.B. The refractivity of protein solutions // J. Biol. Chem. Vol. 108. P. 703-707 (1935).
4. Chikramane P.S., Kalita D., Suresh A.K., Kane S.G., Bellare J.R. Why extreme dilutions reach non-zero asymptotes: a nanoparticulate hypothesis based on froth flotation // *Langmuir*. Vol. 28. P. 15864–15875 (2012).

Н.В. Пеньков, В.А. Яшин, Н.Э. Швирст, Е.Е. Фесенко

Терагерцовая спектроскопия как метод исследования структуры водных растворов

Институт биофизики клетки РАН

Проведено исследование воды и водных растворов электролитов (CaCl_2 , NaCl , KCl , CsCl , KBr , KI) с использованием терагерцовой спектроскопии временного разрешения. Были получены спектры коэффициентов пропускания и преломления изучаемых растворов в диапазоне от 1,2 до 120 см^{-1} . Эти данные были дополнены спектрами, полученными с использованием метода ИК-спектроскопии с фурье-преобразованием, в диапазоне от 120 до 200 см^{-1} , а также литературными данными по диэлектрической спектроскопии гигагерцовой области (менее $1,2 \text{ см}^{-1}$). В совокупности указанная спектральная информация может характеризовать структурированность и процессы межмолекулярной динамики воды в растворах. На основе обобщенных спектральных данных рассчитана комплексная диэлектрическая функция изучаемых растворов, которая с помощью процедуры фитинга разложена на составляющие полосы (см. рисунок): дебаевская релаксационная полоса R1 (с максимумом около $0,6 \text{ см}^{-1}$), высокочастотная релаксационная полоса R2 (около 20 см^{-1}), а также поперечная T1 (около 50 см^{-1}) и продольная T2 (около 180 см^{-1}) трансляционные колебательные полосы.

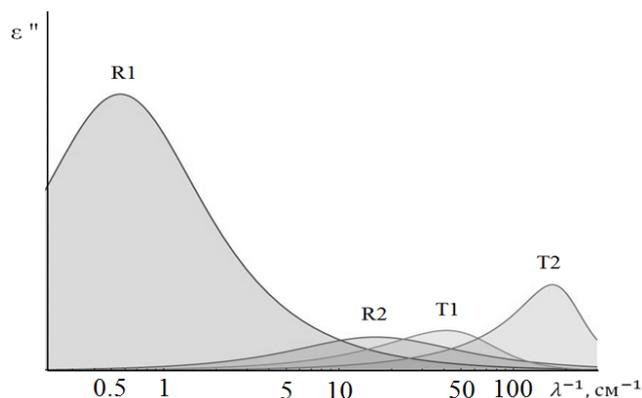


Схема расположения полос поглощения в модельной диэлектрической функции: ε'' — мнимая часть диэлектрической проницаемости, λ^{-1} — волновое число; R1 — дебаевская релаксационная полоса, R2 — полоса высокочастотной релаксации, T1 и T2 — поперечная и продольная трансляционные колебательные полосы.

Особое внимание было уделено наименее изученной высокочастотной релаксационной полосе. Оказалось, что амплитуда R2-полосы увеличивается в ряду катионов Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cs^+ , а также в ряду анионов Cl^- , Br^- , I^- . Обе эти последовательности соответствуют рядам Хофмейстера, которые отражают ослабление структурирующей способности ионов. Степень структурированности воды в растворах, содержащих ионы в указанных последовательностях, понижается. Достоверных различий времен релаксации R2-полосы для всех изученных растворов не обнаружено. На основании полученных данных был сделан вывод, что эта полоса обусловлена процессом поворотной релаксации

одинокими свободными молекулами воды. На основе рассмотрения процессов поляризации предложен метод расчёта доли свободных молекул воды. В различных растворах она составляет 2–3% и так же возрастает в ряду растворов с понижением степени структурированности.

Разработанный подход по обработке спектральных данных применён для исследования более сложных растворов белка и бычьего сывороточного альбумина (БСА) при различных значениях pH: 2,5; 4,2; 6; 8; 10. При каждом из указанных значений pH молекула БСА стабильна, но существует в отличной от других pH конформации и, как мы ожидали, по-разному влияет на водное окружение. Полученные диэлектрические функции растворов БСА корректировались с использованием модели Бруггемана, чтобы рассчитать диэлектрические функции водной фазы растворов БСА без вклада самого БСА. Затем с помощью фитинга определялись параметры спектральных полос. В результате сравнения значений рассчитанных параметров растворов с БСА и без него сделан вывод, что влияние БСА на окружающую водную фазу сводится, главным образом, к образованию сильно связанных гидратных оболочек в непосредственной близости от молекулы белка. Одновременно с этим происходит разрушение структуры более отдалённых слоёв гидратных оболочек с образованием повышенного количества свободных молекул воды. Различные конформации БСА по-разному влияют на водную фазу раствора, что регистрируется по отличию рассчитанных спектральных параметров. Предложенный подход, в основе которого лежит метод терагерцовой спектроскопии временного разрешения, может быть обобщён для применений к исследованию широкого класса растворов (в том числе, биологических молекул). Помимо прочего, данный метод может быть использован для изучения влияния различных факторов на изменение свойств растворов ионов, например, для изучения структурированности воды в присутствии примесей, высокоразбавленных растворов веществ и т.д. Эффекты последних, в частности, были показаны нами методом вискозиметрии: высокоразбавленный раствор CsCl изменял вязкость исходного раствора CsCl (что не наблюдалось в контрольных образцах).

Е.Е. Фесенко¹, А.Я. Глывштейн², Н.К. Чемерис¹, В.Н. Казаченко¹,
В.И. Гелетюк¹

Действие миллиметровых волн на ионные каналы клеточных мембран. Роль воды

¹ Институт биофизики клетки РАН

² Всероссийский научно-исследовательский институт «Градиент»

Установлено, что миллиметровые электромагнитные волны значительно изменяют характеристики ионных Са-зависимых калиевых каналов плазматической мембраны почечной клетки. Прежде всего, это касается вероятности пребывания канала в открытом состоянии.

С использованием метода Patch-clamp, дающего возможность работать на выделенном из клетки фрагменте мембраны, показано, что практически такое же изменение характеристик ионных каналов может быть достигнуто в другой схеме эксперимента. В камере экспериментальной установки необлученный раствор заменяется раствором, который был предварительно модифицирован посредством физического воздействия (облучения в миллиметровом диапазоне частот). Эта способность облученного раствора изменять поведение каналов сохраняется десятки минут и может объясняться его структурными изменениями, которые придают раствору новые свойства.

Обсуждаются результаты экспериментов по регистрации тех изменений свойств воды и водных растворов, которые связаны с предварительным физическим воздействием на них. Результаты исследования этого явления могут в дальнейшем найти практическое применение в медицине и технике.

Н.Ф. Бункин^{1,2}, Г.А. Ляхов¹, **А.В. Шкирин¹**, А.В. Кобелев³,
Н.В. Пеньков³, Е.Е. Фесенко (мл.)³

Мезокапельная гетерогенность водных растворов полярных органических соединений при низких концентрациях

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

² МГТУ им. Н.Э. Баумана

³ Институт биофизики клетки РАН

Совместным применением методов динамического рассеяния света (ДРС) и лазерной фазовой микроскопии (ЛФМ) [1] показано, что собственные неоднородности в водных растворах полярных органических веществ (спирты, гетероциклические соединения), молекулы которых образуют водородные связи (ВС) с молекулами H_2O , — это капли, обогащенные молекулами органики. Исследованы растворы двух групп веществ: первая (тетрагидрофуран (ТГФ), трет-бутиловый спирт (ТБС)) характеризуется умеренными индексами полярности по Снайдеру, вторая (глицерин, этиленгликоль) — высокими. В первой группе веществ при низких концентрациях наблюдается интенсивный пик ДРС (Рис. 1), отвечающий стабильным частицам с размерами ≈ 100 нм. В растворах второй группы низкоконтрационный пик светорассеяния в 10^2 – 10^3 раз ниже, следовательно, эффект мезокапельного расслоения слабей.

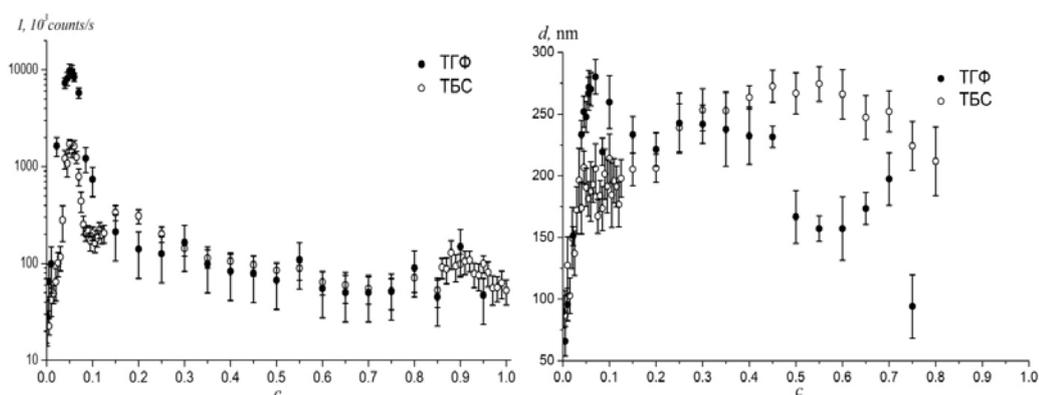


Рис. 1. Интенсивность рассеяния I и средний диаметр рассеивателей d в зависимости от концентрации c водных растворов ТГФ и ТБС.

С помощью ЛФМ получены изображения частиц (Рис. 2), показатель преломления которых, оцененный по высоте фазового профиля, соответствует каплям с объемным содержанием растворенного вещества $\approx 100\%$.

Аналитическая модель расслоения водных растворов с «мерцающими» перекрестными ВС [2] параметризована для растворов обеих групп веществ совмещением максимумов c -зависимостей интенсивности светорассеяния и плотности вероятности устойчивых состояний раствора. Это позволило оценить относительные значения шумовых параметров модели «мерцаний»: ν (нормированная энергия ВС), Q (вероятность образования ВС), γ (отношение времени диффузии к времени жизни ВС) и r (параметр энергетической асимметрии межмолекулярных взаимодействий). Примеры модельных фазовых cT -диаграмм показаны на Рис. 3.

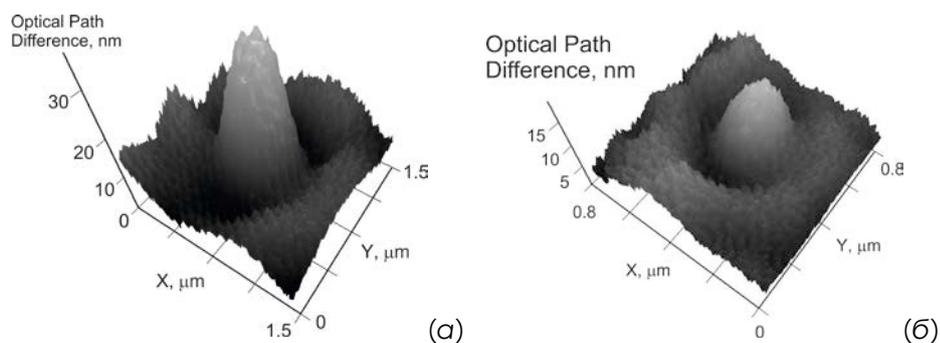


Рис. 2. ЛФМ-изображения капель в водных растворах ТГФ (а) и ТБС (б).

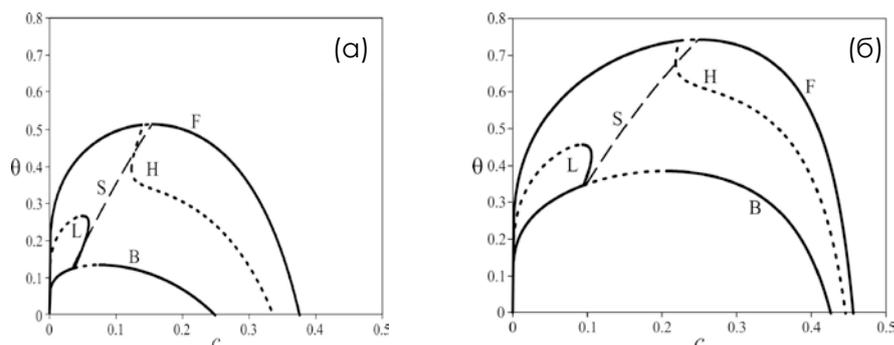


Рис. 3. Фазовая диаграмма (нормированная температура–концентрация) в модели «мерцающих» перекрестных ВС для растворов: (а) ТБС–вода ($v = 0.5$, $Q = 0.15$, $\gamma = 2.0$, $r = 0.4$) и (б) глицерин–вода ($v = 0.4$, $Q = 0.15$, $\gamma = 2.0$, $r = 0.18$). Область применимости теории — между бинадалями F и B; штриховые линии S — спинопаль раствора без связей. Максимумы вероятности $p(c)$ — сплошные кривые, минимумы — пунктирные; H и L — области мезорасслоения.

Близость максимума плотности вероятности при низких c , возникающего благодаря «мерцающим» перекрестным ВС (область L), к спинопаль раствора, инициирует зарождение мезокапель по кинетике спинопального распада.

На обобщении наших результатов и известных данных по светорассеянию в водных растворах веществ различной полярности [3, 4] сформулирована эмпирическая связь эффекта мезоскопического расслоения в водных растворах амфифильных органических соединений с их индексом полярности, пропорциональным дипольному моменту молекул и числу их водородных связей с молекулами воды.

Литература

1. Bunkin N.F., Lyakhov G.A., Shkirin A.V., Krivokhizha S.V., Afonin A.A., Kobelev A.V., Penkov N.V., Fesenko E.E. (Jr). Laser Diagnostics of the mesoscale heterogeneity of aqueous solutions of polar organic compounds // Physics of Wave Phenomena. Vol. 26. No 1. P. 21–35 (2018).
2. Ляхов Г.А. Нижняя критическая точка расслоения жидкого раствора — зависимость от энергии и времени жизни межмолекулярных связей // Письма в ЖЭТФ. Т. 60. С. 93–97 (1994).
3. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Ленинград: Изд-во Ленинградского ун-та, 1977.
4. Чабан И.А., Родникова М.Н., Чайков Л.Л., Кривохижа С.В., Жакова В.В., Особенности рассеяния света в разбавленных растворах тетраметилмочевины в этиленгликоле // Журнал физической химии. Т. 71, № 12. С. 2183–2187 (1997).

Структура частиц водной эмульсии: исследование оптическими методами

¹ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

² Научно-исследовательский ядерный университет МИФИ

Эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) ЭМУ-1 различной концентрации в бидистиллированной воде исследовались методами динамического (ДРС) и статического рассеяния света и вынужденного низкочастотного комбинационного рассеяния (ВНКР) на упругих колебаниях частиц таких эмульсий. Методом ДРС определялись размеры частиц («капель») эмульсии по интенсивности рассеянного света I_{sc} — концентрация частиц (в предположении, что их показатель преломления n_p тот же, что у ЭМУ-1, $n_1 = 1,521$), по сдвигу линии и коэффициенту преобразования ВНКР — акустические параметры частиц.

Корреляционные функции интенсивности (КФИ) были получены методом самобиений рассеянного света по схеме [1]. На этой же установке измерялась интенсивность светорассеяния I_{sc} с учётом экстинкции. Измерения проводились в плоских кюветах под углом $\theta = 45^\circ$. Объёмная доля C_{Vi} частиц в эмульсии определялась в приближении Рэлея-Ганса-Дебая (РГД) [2]. Величина C_{Vi} , полученная из интенсивности рассеяния, отличается от истинной концентрации C_{mix} эмульсии СОЖ, определённой при приготовлении эмульсии. Из ДРС-эксперимента получен и радиус частиц эмульсии; его значение, $r = 180 \pm 20$ нм, в наших эмульсиях не зависело от концентрации.

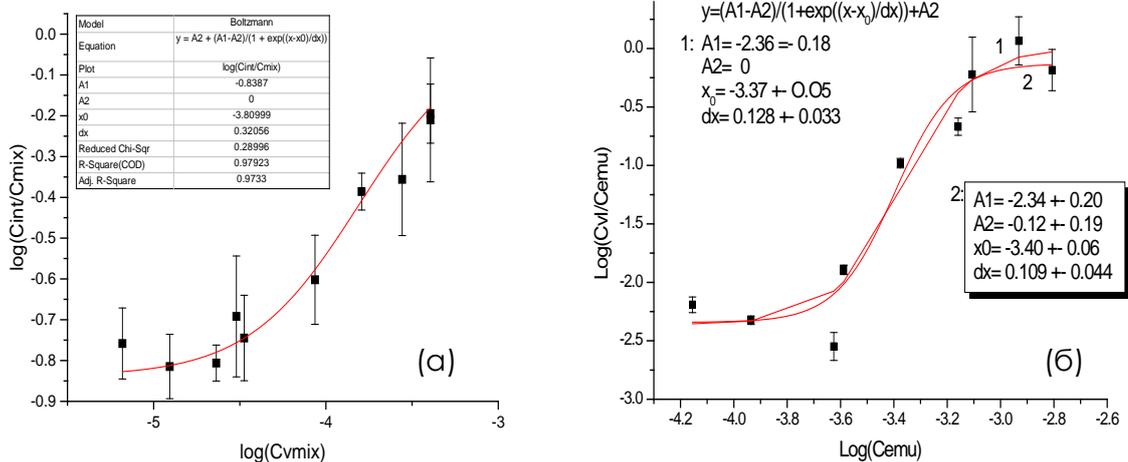


Рис. 1. Изменение отношения C_{Vi}/C_{mix} при уменьшении C_{mix} : (а) в эмульсии СОЖ ЭМУ-1 в воде, (б) в эмульсии воды в трансформаторном масле. C_{emu} — концентрация эмульгированной воды, т.е. C_{mix} , исправленная на растворимость воды в масле.

Оказалось, что при уменьшении C_{mix} в 30 раз интенсивность светорассеяния в эмульсии падает в 180 раз, а отношение C_{Vi}/C_{mix} соответственно более чем в 6 раз (рис. 1а). Ещё более выражен этот эффект в эмульсии воды в трансформаторном масле, где это отношение падает в 200 раз при уменьшении концентрации менее чем на порядок (Рис. 1б).

На Рис. 1 видно, что при больших концентрациях дисперсной фазы (ДФ) в эмульсии ($C_{\text{mix}} > 0,1\%$) величина C_{VI} , определённая в приближении РГД из экспериментально измеренных значений l_{sc} и r в предположении, что $n_p = n_1$, близка (в пределах 10-% погрешности) к истинной величине C_{mix} . При малых C_{mix} ($C_{\text{mix}} < 0,03\%$) измеренная величина C_{VI} оказывается значительно меньше истинной.

Ранее методом малоуглового рассеяния нейтронов было показано, что «капли» обратной эмульсии состоят из мелких (5–10 нм) мицелл эмульгированной жидкости [3]. Эти и полученные нами результаты указывают на то, что при уменьшении концентрации эмульсии «капли» переходят из состояния цельной капли или «плотный агрегат мицелл» в состояние «агрегат мицелл с прокладками».

Для определения жесткости исследуемого агрегата мы использовали метод ВНКР на упругих колебаниях частиц эмульсии. Измерялись спектры ВНКР («вперёд») при возбуждении рубиновым лазером, работающим в режиме модуляции добротности ($\lambda = 694,3$ нм, длительность импульса $\tau = 20$ пс, спектральная ширина $\delta\nu = 0,015$ см⁻¹, расходимость пучка $3,5 \cdot 10^{-4}$ рад, максимальная энергия в пучке $E_{\text{max}} = 0,3$ Дж).

Доля ϕ ДФ в агрегате (из данных Рис. 1), спектральный сдвиг $\Delta\nu$ и эффективность преобразования W в зависимости от концентрации ДФ (ЭМУ-1).

C_{mix}	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$
ϕ	0,329	0,457	0,559	0,703
$\Delta\nu$, ГГц	5,25	6,24	5,49	5,76
W , %	46 ± 6	43 ± 17	52 ± 24	63 ± 21

Долю ϕ ДФ в агрегате определяем в РГД-приближении из отношения C_{VI}/C_{mix} : $\phi = \beta \frac{(n_1 - n_2)}{(n_1 + n_2)} + \sqrt{\beta} \frac{2n_2}{(n_1 + n_2)}$, где $\beta = C_{VI}/C_{\text{mix}}$.

Оценка частоты ν собственных колебаний капли за счёт поверхностного натяжения σ по формуле $\nu^2 = \frac{\sigma}{(2\pi)^2 \rho r^3} l(l-1)(l+2)$, $l = 2, 4, \dots$ дает значения $\approx 0,04$ ГГц, расходящиеся с полученными результатами. Если принять модель жёсткого агрегата, то при скорости звука $v = 1450$ м/с (1480 м/с в воде и 1420 м/с в масле) оказывается, что $\nu = v/2r = 4$ ГГц. При этом эффективность преобразования излучения в линию ВНКР должна быть пропорциональна $W \sim \Delta\varepsilon^2 N \sim C_{\text{mix}} \phi$. Отметим, однако, что данные, приведённые в таблице, соответствуют режиму насыщения, сильно ограничивающему коэффициент преобразования.

Литература

1. Коваленко К.В., Кривохижа С.В., Масалов А.В., Чайков Л.Л. Измерение размеров частиц методом корреляционной спектроскопии с помощью световодного щупа // Краткие сообщения по физике ФИАН. № 4. С. 3–17 (2009).
2. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир, 1986.
3. Larson-Smith K.L., Jackson A., Pozzo D.C. Small angle scattering model for Pickering emulsions and raspberry particles // Journal of Colloid and Interface Science. Vol. 343, No 1. P. 36–41 (2010).

Диэлектрические характеристики разбавленных растворов диклофенака

МГУ имени М.В. Ломоносова

Измерения диэлектрических характеристик проводили с помощью прецизионного анализатора импеданса WK 65120 BD1 в кювете объемом 0,6 мл с коаксиальными цилиндрическими электродами из титана. Кювета снабжена термостатирующей рубашкой, позволяющей поддерживать колебания температуры не выше 0,1°C. Из-за наличия паразитных индуктивностей и соответствующих резонансов на высоких частотах область частот измерений была ограничена сверху и составила 20 Гц – 10 МГц. Исследована линейка последовательных сотенных разведений, сопровождающихся потенцированием, натриевой соли диклофенака (ДФ) (D6899 Sigma). Потенцирование (интенсивное механическое перемешивание) проводили в наполовину заполненных стеклянных флаконах ручным способом, аналогичным методике «stop flow». Для приготовления растворов использовали воду стандарта I с удельным сопротивлением 18,2 МОм·см. Приготовленные растворы хранили в светонепроницаемых коробках в обычных комнатных условиях. Для сравнения зарегистрированы частотные спектры растворов хлористого натрия с различной концентрацией и, соответственно, с различной электропроводностью. При анализе электрических характеристик образцов использовали параллельную схему замещения.

Из одного и того же маточного раствора ДФ с интервалом в одну неделю были приготовлены потенцированные растворы последовательных разведений и зарегистрированы частотные спектры комплексной диэлектрической проницаемости. Как и следовало ожидать, в области низких частот во всех растворах, включая растворы хлористого натрия, наблюдали значительное увеличение диэлектрической проницаемости вследствие поляризации электродов, возрастающей с увеличением проводимости растворов. В растворах хлористого натрия также наблюдали ожидаемый декремент диэлектрической проницаемости на высоких частотах. Релаксационных процессов на высоких частотах во всех разведениях ДФ, в том числе мнимых, не наблюдали. Проведен корреляционный анализ для условно называемых «спектров концентраций» на фиксированных частотах для активной и реактивной составляющих. Обнаружена высокая степень корреляции «спектров концентраций» для диэлектрической проницаемости и электропроводности в двух независимо приготовленных рядах растворов ДФ в интервале С3–С12. Образец С1 соответствует концентрации ДФ 1 мг/мл или $3,7 \cdot 10^{-3}$ М. Этот раствор пропускали через стерильный фильтр с порами 0,2 мкм (Sartorius, Minisart) и использовали для дальнейших сотенных разведений С2, С3 и т.д. Характерным оказалось резкое увеличение проводимости в образце С8 и увеличение диэлектрической проницаемости на низких частотах. Повторное измерение «спектров концентраций» этих же растворов после двух месяцев хранения показало высокую

корреляцию между «старыми» и «новыми» измерениями при значительном увеличении проводимости образцов со временем. При этом диэлектрическая проницаемость на высоких частотах изменяется незначительно (в четвертом или пятом знаке). Отсутствие релаксационных процессов и инкремента диэлектрической проницаемости на высоких частотах свидетельствует об отсутствии сегнетоэлектрических свойств возможных мезоструктур в разбавленных растворах диклофенака.

А.К. Лященко

Диэлектрические и радиояркостные спектры водных растворов и возможные биологические эффекты миллиметровой области

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

Представлена структурно-кинетическая модель ориентационной поляризации воды, включающая коллективные процессы релаксации и реакции перераспределения молекул воды в сетке водородных связей. Модель распространяется на электролитные растворы с концентрациями, при которых гидратация и структура объемной воды определяют поляризацию. Выделены особенности гидрофильной и гидрофобной гидратации. На основе модели описаны диэлектрические спектры растворов для большого объема экспериментальных данных. Выделены особенности электролитных растворов, в которых вклад ионных потерь сохраняется в миллиметровом диапазоне. Рассчитаны и сопоставлены с экспериментальными данными радиояркостные контрасты, устанавливающие относительные изменения спектров растворов в сравнении с водой. Для растворов с биоконпонентами обсуждены возможные связи полученных результатов с кинетикой энергообмена между клеткой и внеклеточной жидкостью.

Диссоциация жидкостей под действием плазмы лазерного пробоя

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Исследовались характеристики оптического пробоя в водных коллоидных растворах, содержащих разные концентрации наночастиц золота. Наночастицы получены методом лазерной абляции мишени из золота, имеют сферическую форму, средний диаметр порядка 10–20 нм. Оптический пробой в коллоидных растворах таких частиц осуществляли с помощью лазера Nd:YAG (1064 нм, импульс 10 нс с энергией до 2 мДж, частота 8–10 кГц). Лазерное излучение фокусировалось внутрь жидкости через окно и перемещалось по круговой траектории со скоростью до 3000 мм/с. Расчетный диаметр лазерного луча в фокусе составлял 30 мкм, что соответствует плотности лазера в жидкости 140 Вт/см².

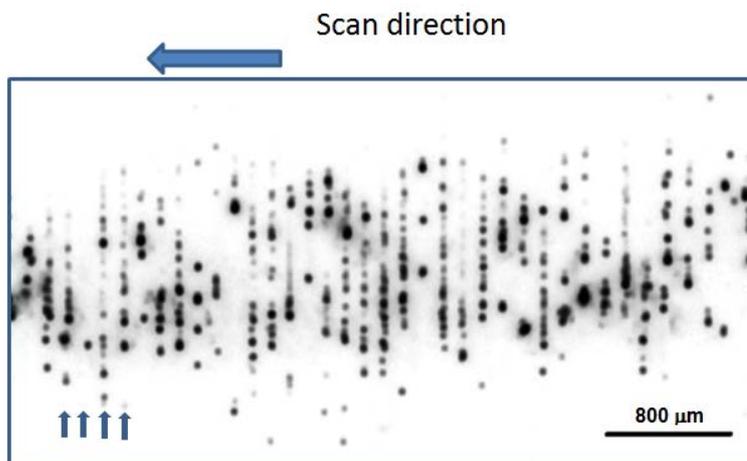


Рис. 1. Микроструктура плазмы лазерного пробоя водного коллоидного раствора наночастиц кобальта. Nd: YAG лазер, 10 нс, 10 кГц, 1.8 мДж в импульсе. Скорость сканирования пучка 1250 мм/с. Лазерный пучок сфокусирован в раствор снизу вверх. Стрелки указывают на плазменные образования от индивидуальных лазерных импульсов.

Установлено, что вероятность оптического пробоя при действии лазерного излучения в значительной степени зависит от концентрации наночастиц. В деионизованной воде без наночастиц вероятность оптического пробоя приближается к 1%. Вероятность оптического пробоя на один лазерный импульс увеличивается вместе с увеличением концентрации наночастиц до 10^{10} штук/мл, при такой концентрации вероятность оптического пробоя около 90%. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к монотонному уменьшению вероятности оптического пробоя, например при концентрации наночастиц 10^{10} штук/мл вероятность уже около 80%. Интегральная интенсивность одного оптического пробоя монотонно уменьшается при увеличении концентрации наночастиц. При увеличении концентрации наночастиц до 10^9 штук/мл на один лазерный импульс уже может наблюдаться несколько оптических пробоев (Рис. 1).

Исследована зависимость среднего расстояния между пробоями в треке от концентрации наночастиц. Показано, что среднее расстояние между пробоями в одном треке немонотонно изменяется при увеличении концентрации наночастиц. Максимальное расстояние между оптическими пробоями наблюдается при концентрации наночастиц порядка 10^{10} штук/мл.

Исследовано влияние концентрации наночастиц на интенсивность акустических колебаний, индуцированных лазерным излучением при оптическом пробое. При всех используемых значениях энергии в импульсе наблюдается четкий максимум интенсивности акустических колебаний при концентрации наночастиц около 10^{10} штук/мл. При изменении концентрации наночастиц в большую или меньшую сторону интенсивность акустических колебаний индуцированных лазерным излучением при оптическом пробое уменьшается. Каждый пробой является микрореактором, в котором и происходит образование продуктов диссоциации воды.

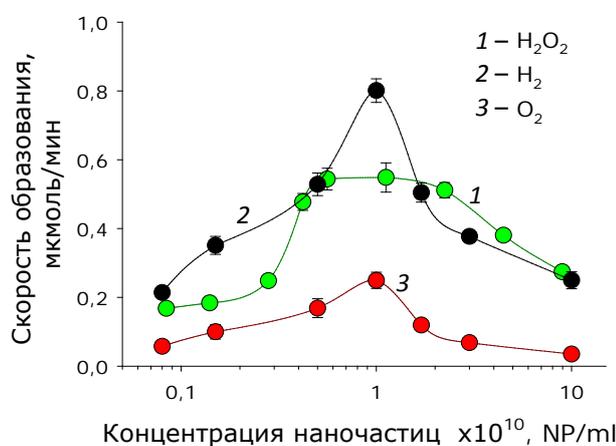


Рис. 2. Влияние концентрации наночастиц золота в водном коллоидном растворе на образование перекиси водорода, молекулярного кислорода и молекулярного водорода под действием плазмы лазерного пробоя коллоидного раствора.

Вода состоит только из изотопов водорода и кислорода, поэтому при оптическом пробое и дальнейшей ионизации образуется только кислород-водородная плазма. Единственными стабильными соединениями, состоящими только из атомов водорода и кислорода, являются молекулярный водород, перекись водорода и молекулярный кислород. Образование перекиси водорода, молекулярного кислорода и молекулярного водорода под действием индуцированного лазерным излучением оптического пробоя представлено на Рис. 2. Установлено, что при концентрациях наночастиц в диапазоне $(0,5-2,0) \cdot 10^{10}$ штук/мл наблюдается максимальная скорость образования всех выше указанных соединений.

В целом большинство полученных зависимостей имеют один максимум. В нашем случае к увеличению выходов ведет увеличение количества затравок, на которых происходит оптический пробой. При достижении уровня 10^{10} штук/мл достигается максимальный выход продуктов диссоциации. При дальнейшем росте концентрации наночастиц выход продуктов снижается. Это связано с поглощением излучения перед фокальной областью, а также с тепловой дефокусировкой внутри перетяжки лазерного пучка. В пользу этого говорит тот

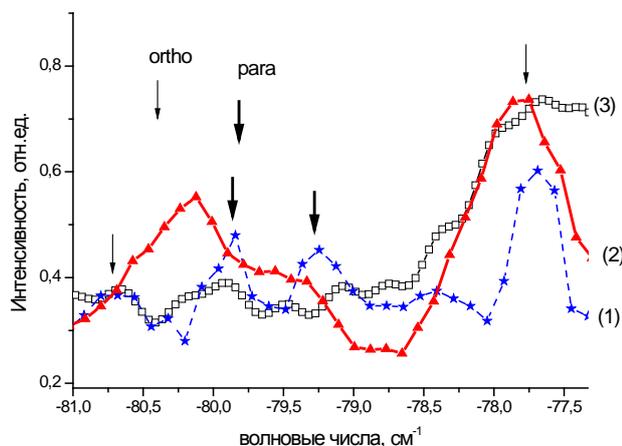
факт, что при концентрации наночастиц до 10^{10} штук/мл распад воды происходит по уравнению $6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_2$. При высоких концентрациях наночастиц уравнение стремится к виду $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Это связано с различной электронной температурой в плазме пробоя. Образование кислорода говорит о наличии процессов ионизации и полной гомолитической диссоциации. Эти процессы идут только при энергиях более 12,6 эВ. Превращения воды без кислорода происходят за счет ее диссоциации при энергиях 4,8 эВ. Выход продуктов существенно зависит от материала наночастиц и максимален для наночастиц переходных элементов (Co, Ni). Оценено количество наночастиц в фокальной области. Показано, что при концентрации наночастиц до 10^{10} штук/мл в фокальной области присутствует около 10^4 наночастиц. На таком количестве наночастиц наблюдается всего несколько оптических пробоев. Это означает, что пробой происходит не на индивидуальных наночастицах, а на их агрегатах, образующихся случайным образом. Усиление лазерного поля на этих агрегатах может составлять 10^3 – 10^4 раз.

А.Ф. Бункин, С.М. Першин

Изучение физики гидратирования биомолекул и наночастиц в водных растворах и суспензиях методом когерентной лазерной спектроскопии

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

С помощью низкочастотной лазерной спектроскопии четырехфотонного рассеяния (ЧФР) обнаружен существенный рост концентрации молекул орто-спин-изомеров H_2O и молекул H_2O_2 в гидратном слое на границе воды с молекулами ДНК, денатурированной ДНК и белка α -химотрипсин (см. рисунок). Получены спектры вращательных резонансов орто- и пара-спин-изомеров молекул H_2O в водных растворах различных биополимеров и в дистиллированной воде в диапазоне $0\text{--}100\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 0.05 см^{-1} . Численный анализ спектров ЧФР показал, что концентрация молекул H_2O_2 в гидратном слое молекулы ДНК выросла в три раза после денатурации. Кроме того, были получены спектры ЧФР водных растворов белка α -химотрипсин в спектральном диапазоне $\pm 7\text{ см}^{-1}$ и концентрациях от 0 до 20 мг/см^3 . Обнаружено, что скорость гиперзвука водного раствора белка, измеряемая по сдвигу компонент Манделъштама-Бриллюэна в спектре рассеяния, растет и имеет кубическую зависимость от концентрации.



Спектры четырехфотонного рассеяния лазерного излучения в дважды дистиллированной воде (1), водных растворах белка α -химотрипсин (концентрация 17 мг/мл) (2) и ДНК (15 мг/мл) (3) в диапазоне от -77 до -81 см^{-1} . Тонкие стрелки отмечают резонансы орто-спин-изомеров H_2O , эти резонансы присутствуют в спектрах как дважды дистиллированной воды, так и водных растворов обоих биополимеров. Толстые стрелки отмечают резонансы пара-спин-изомеров H_2O . Видно, что вклад пара-спин-изомеров H_2O подавлен в спектрах белка и ДНК.

Бимодальная концентрационная зависимость рассеяния Рэлея и смещения гравитационного центра ОН полосы КР в водном растворе фенозана калия. Модель гидратации

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

Физика водных растворов изучалась методами упругого, рэлеевского и неупругого, комбинационного рассеяния (КР) импульсов второй гармоники (527 нм) Nd³⁺:YVO₄-лазера в водных растворах антиоксиданта фенозана калия (ФК) при вариации его концентрации до 10⁻²¹ М. Растворы ФК готовили методом последовательных стократных разбавлений исходного раствора свежеприготовленной бидистиллированной водой (удельная электропроводность 1.5 мкСм) [1,2]. Разбавления проводились по чётным и нечётным степеням в двух независимых экспериментах, разнесённых по времени на 10 дней. После вычитания базовой линии вычислялся интеграл линии упругого обратного рассеяния в 10 выборках при усреднении по 100 спектров в каждой выборке. Это обеспечило расчёт амплитуды и её флуктуаций для каждой концентрации раствора. Обнаружены две (10⁻⁵–10⁻⁹ и 10⁻¹³–10⁻¹⁸ М) области концентрации увеличения амплитуды и флуктуаций рэлеевского рассеяния (Рис. 1).

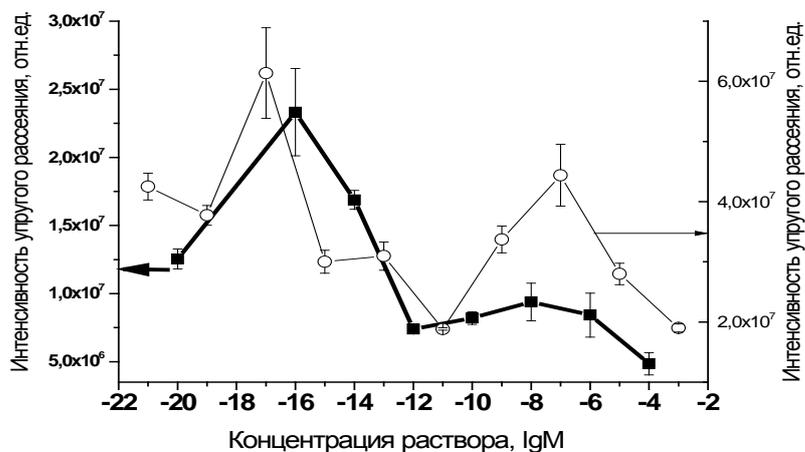


Рис. 1. Бимодальная концентрационная зависимость рэлеевского рассеяния назад импульсов лазера (527 нм) в водном растворе фенозана калия по чётным (толстая линия, левая ордината) и нечётным степеням концентрации (тонкая линия, правая ордината).

Рост отклонения от среднего значения в области экстремумов рассеяния указывают на спонтанное нарастание флуктуаций водородосвязанных структур в процессе гидратации макромолекул ФК. Принимая во внимание двухфазную модель воды как раствора двух жидкостей низкой и высокой плотности [3], мы провели анализ развития неустойчивостей фазового равновесия системы «вода-в-воде» [4] на основе экспериментальных данных наблюдения спонтанных квазигармонических колебаний «нагрев-переохлаждение» (при постоянной температуре) центра ОН полосы в дистиллированной воде с амплитудой до 50 см⁻¹ [5]. Можно оценить время переноса массы для формирования водородосвязанных комплексов воды низкой плотности (льдоподобные каркасы

[6], сдвиг центра в сторону компоненты 3200 см^{-1}) и высокой плотности (разрушение каркасов, сдвиг центра в сторону высокочастотного крыла ОН полосы, как при нагреве). Эта аппроксимационная оценка дает период, равный 38 с, что согласуется с экспериментальными данными (Рис. 2б) спонтанного перехода («хаос–порядок»).

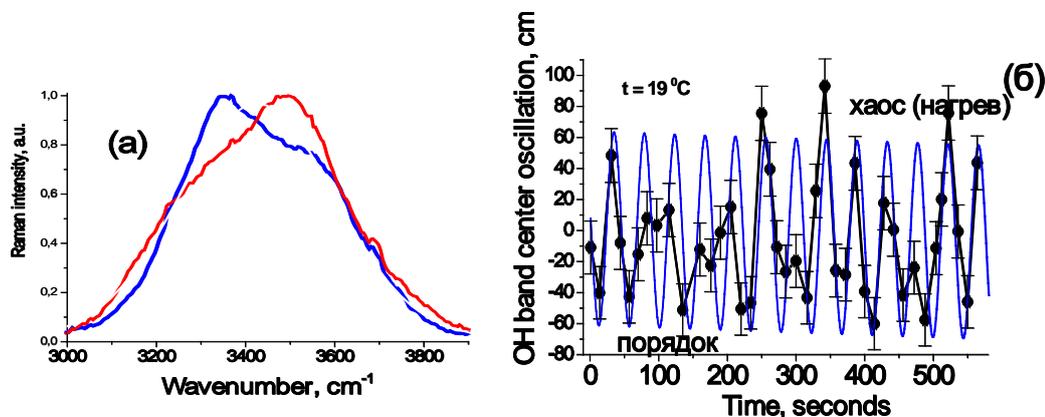


Рис. 2. Два спектра воды, полученные с интервалом 10 с с флуктуацией центра $\sim 100\text{ см}^{-1}$ (а) и квазигармонические колебания центра ОН полосы в интервале 10 мин (б) при усреднении по 5 импульсам в каждой точке за 0,4 с.

Для оценки скорости формирования структурных комплексов (вариация числа водородных связей [7]) в воде с учётом времени переключения водородной связи $\sim 1\text{ пс}$ [3]) мы сократили длительность импульса в 750 раз. Обнаружился «дефицит» вклада компоненты льда (3200 см^{-1}) в огибающую ОН полосы спонтанного КР пикосекундных импульсов в воде [8]. На Рис. 3 показаны спектры КР для длительностей импульса 10 нс (толстая линия) и 15 пс (тонкая) при температурах 20 и 50°C . Обнаруженный нестационарный «дефицит» эквивалентен нагреву воды (ср. Рис.1а и 1б) и смещению центра ОН полосы в сторону «хаоса-перегрева» на 40 см^{-1} . Отсюда следует оценка времени t формирования квазистационарных льдоподобных каркасов в воде $1,5 \leq t \leq 10\text{ нс}$.

Выявлена спонтанная флуктуация числа водородных связей и, соответственно, структурных комплексов в дистиллированной воде при постоянной температуре, которая измерена по флуктуации гравитационного центра ОН полосы КР и отражает существование раствора «воды-в-воде» или двух жидкостей высокой и низкой плотности [3]. В этом случае обнаруженная бимодальная концентрационная зависимость роста упругого рассеяния Рэлея и его флуктуаций отражает процессы водородосвязанных структурных форм гидратации, индуцированные макромолекулами ФК. Обнаруженная бимодальность требует отдельного изучения процесса формирования водородосвязанных структур с размерами порядка длины волны (527 нм) лазерного спектрометра, с помощью пикосекундных импульсов варьируемой длительности.

Литература

1. Pershin S.M., Bunkin A.F., Grishin M.Ya., Lednev V.N., Fedorov A.N., and Palmira N.P. Bimodal dependence of light scattering/fluctuations on the concentration of aqueous solutions // *Physics of Wave Phenomena*. Vol. 24, No 1. P. 41–47 (2016).

2. Першин С.М., Бункин А.Ф., Гришин М.Я., Леднев В.Н., Пальмина Н.П. Немонотонная концентрационная зависимость упругого рассеяния света и его флуктуаций в водных растворах // ДАН. Т. 466, № 2. С. 184–187 (2016).
3. Nilsson A., Pettersson L.G.M. Perspective on the structure of liquid water // Chem. Phys. Vol. 389. P. 1–34 (2011).
4. Pershin S. Two liquid water // Physics of Wave Phenomena. Vol. 13, No 4. P. 192–208 (2005).
5. Pershin S.M. Harmonic oscillations of the concentration of H-bond in liquid water // Laser Physics. Vol. 16, No 8. P. 1184–1190 (2006).
6. Jinesh K.B., Frenken J.W.M. Experimental evidence for ice formation at room temperature // Appl. Phys. Lett. Vol. 101. P. 036101 (2008).
7. Bunkin A.F., Lyakhov G.A., Pershin S.M., Suyazov N.V. Sequence of water thermodynamic singularities in Raman spectra // J. Ram. Spectrosc. Vol. 31. P. 857-861 (2000).
8. Pershin S.M., Grishin M.Ya., Lednev V.N., Garnov S.V., Bukin V.V., Chizhov P.A., Khodasevich I.A., Oshurko V.B. // Quantifying water OH-band distortion by picosecond Raman spectroscopy. Laser Phys. Lett. Vol. 15. P. 035701– 035704 (2018). <https://doi.org/10.1088/1612-202X/aa9321>

ДЛЯ ЗАМЕТОК