

РАСЧЁТ КОЛИЧЕСТВА НЕСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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

Федеральное государственное учреждение науки Институт биофизики клетки РАН,
142290, Россия, Московская область, г.Пушино, ул. Институтская, д. 3, **E-mail:**
nvpenkov@rambler.ru

Для исследования структуры воды применяются различные методы: термодинамические, вискозиметрические, кондуктометрические, ЯМР, диэлектрическая спектроскопия, ИК- и КР-спектроскопия, УФ-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, дифракция нейтронов, компьютерное моделирование и др. В ряду перечисленных методов наиболее информативными являются спектроскопические. Спектральные характеристики вещества чувствительны к любым структурно-динамическим изменениям. К тому же частотная область, в которой проводятся исследования, отражает временные и энергетические характеристики процессов, проявляющихся в спектрах. Каждый участок спектра несёт свою информацию и имеет свои особенности.

При исследовании структурных характеристик воды спектральными методами необходимо обратить внимание, прежде всего, на частотные области, характерные для надмолекулярных типов возбуждения. Общепринято выделять три таких процесса:

1. Дебаевская релаксация (R1), с максимумом вблизи 0.6 см^{-1} ,
2. поперечная трансляционная колебательная мода (T1) вблизи 50 см^{-1} ,
3. продольная трансляционная колебательная мода (T2) – около 180 см^{-1} .

Но в последнее время в ряде работ [1,2] было отмечено, что релаксационные процессы в воде и водных растворах не могут быть описаны классической релаксационной функцией с одним временем релаксации. Оказалось, что под высокочастотным "крылом" дебаевского пика R1 располагается ещё одна область дисперсии диэлектрической функции релаксационного типа (R2), но какие процессы она отражает, до сих пор не ясно.

В нашей работе был проведен системный анализ спектральных характеристик воды и ряда водных растворов в области частот, характерных для надмолекулярных типов динамики ($0-200 \text{ см}^{-1}$).

Спектры пропускания воды и водных растворов в диапазоне $5-200 \text{ см}^{-1}$ мы измеряли самостоятельно (на терагерцовом спектрометре TPS Spectra 3000, Teraview; и ИК-Фурье спектрометре Vertex 80, Bruker), а спектры в диапазоне $0-5 \text{ см}^{-1}$ брали из литературы. Наряду с измерением спектров, строили модельные спектры, в которых учитывали указанные выше четыре области дисперсии. Релаксационные полосы описывали дебаевской функцией: $\frac{\Delta\epsilon_{1,2}}{1-i\omega\tau_{1,2}}$, а колебательные – лоренцевской: $\frac{A_{1,2}}{\omega_{1,2}-\omega^2-i\omega\gamma_{1,2}}$.

Далее проводили процедуру фитинга модельных спектров к спектрам, полученным экспериментально. Таким образом, были получены параметры каждой из полос, отражающие молекулярную динамику воды. Основное внимание было обращено на малоизученную полосу R2, то есть на параметры $\Delta\epsilon_2$ (амплитуда) и τ_2 (время релаксации).

В работе была проанализирована указанным способом при 25°C вода и следующие водные растворы: $0,5\text{M CaCl}_2$, 1M NaCl , 1M KCl , 1M CsCl и 1M KBr . Оказалось, что величина $\Delta\epsilon_2$ возрастает в ряду хлоридов: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cs^+ ; а также в ряду солей калия: Cl^- , Br^- . Указанные ряды, как по катионам, так и по анионам соответствуют рядам Хофмейстера, которые отражают убывание степени структурированности водных растворов в присутствии указанных ионов. То есть, чем больше амплитуда полосы $\Delta\epsilon_2$, тем более разрушена структура воды. Время релаксации R2-полосы τ_2 среди всех изученных растворов практически не меняется. А связанное с этим временем релаксации положение максимума полосы ($\approx 17 \text{ см}^{-1}$) находится вблизи самой низкочастотной линии поглощения в спектрах паров воды ($\approx 18,6 \text{ см}^{-1}$), которая отражает динамику одиночных молекул воды. Из всего изложенного мы делаем заключение, что R2-полоса отражает релаксацию свободных молекул воды, присутствующих в небольшом количестве в жидкой фазе.

В этом случае амплитуда R2-полосы $\Delta\varepsilon_2$ связана с количеством свободных молекул воды. Мы поставили задачу определить эту связь, то есть предложить способ расчёта доли свободных молекул воды.

Для этого необходимо рассмотреть поляризацию воды в постоянном электрическом поле. При приложении постоянного электрического поля к такой системе, возникает взаимодействие молекул с полем и их частичная поляризация. Отличная от единицы диэлектрическая проницаемость является следствием этой поляризации. Условно поляризационные процессы можно разделить на несколько составляющих: ориентационная поляризация связанного водородными связями молекулярного каркаса, ориентационная поляризация свободных молекул, и все более быстрые поляризационные процессы, включая поляризацию электронных оболочек. У каждого из этих процессов свои характерные времена и свой вклад в статическую диэлектрическую проницаемость. В частности, диэлектрический вклад ориентации не связанных молекул воды определяется величиной $\Delta\varepsilon_2$. Все указанные процессы аддитивным образом участвуют в общей поляризации, поэтому их можно рассматривать отдельно друг от друга. С учётом этого, можно выразить количество свободных молекул воды через величину $\Delta\varepsilon_2$, рассмотрев отдельно процесс ориентации в электрическом поле свободных молекул.

Дипольный момент единицы объёма жидкости \vec{P} определяется через соотношение:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}, \quad (1)$$

где N - число молекул в единице объёма (в нашем случае число свободных молекул), α - ориентационная поляризуемость молекул воды, а \vec{E} - напряжённость электрического поля. Поляризуемость, в свою очередь, описывается функцией Ланжевена, которая, при выполнении условия $\overline{\mu_0 E} \ll kT$, определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{\mu_0^2}{3kT}, \quad (2)$$

где $\overline{\mu_0}$ - электрический дипольный момент единичной молекулы.

Удельный дипольный момент связан с прикладываемым полем таким образом:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \Delta\varepsilon_2 \vec{E} \quad (3)$$

Комбинируя выражения (1) - (3), можно получить соотношение для числа свободных молекул воды N:

$$N = \frac{\Delta\varepsilon_2 3\varepsilon_0 kT}{\mu_0^2} \quad (4)$$

Подставляя в это выражение все константы в числовом виде, и учитывая, что молярная концентрация воды равна 55,55 М/л, можно получить формулу расчёта доли свободных молекул воды в процентах (Табл. 1):

$$N\% \approx 0.0292 * \Delta\varepsilon_2 * T \quad (5)$$

Таблица 1. Доля свободных молекул воды в растворах при 25°C, рассчитанная по формуле (5).

	H2O	0.5M CaCl ₂	1M NaCl	1M KCl	1M CsCl	1M KBr
N%	12.2±0,9	10.4±0,9	11.3±1,7	13.1±0,9	15.7±1,7	15.7±0,9

Аналогичный расчёт был проведён для чистой воды при различных температурах. В результате было показано, что с ростом температуры растёт и количество свободных молекул воды (Табл. 2).

Таблица 2. Доля свободных молекул в воде при разных температурах.

T, °C	20	30	40	50
N, %	11,9±0,9	13,3±0,9	17,4±0,9	18,9±0,9

При анализе данных из табл. 2 обращает на себя внимание ещё один факт: сильно неравномерный рост числа свободных молекул воды в зависимости от температуры в исследованном диапазоне (от 20 до 50°C). Очевидно, что наиболее резкий рост наблюдается в интервале от 30 до 40°C. Интересно, что этот интервал содержит в себе наиболее часто встречающиеся значения температур, которые являются оптимальными для существования различных биологических объектов. Но в данной работе представляется возможным лишь констатировать указанный факт. А для понимания связи количества свободных молекул с биологическими функциями и физических механизмов, приводящих к такой неравномерности, необходимо выйти за рамки данной работы.

Таким образом, предложен метод анализа степени структурированности водной матрицы в различных водных системах, где в качестве критерия выступает количество свободных молекул воды.

CALCULATION OF UNSTRUCTURED WATER MOLECULES QUANTITY BY MEANS OF SPECTRUM ANALYSIS

N.V. Penkov, N.E. Shvirst, V.A Yashin, E.E. Fesenko

Institute of cell biophysics of the Russian Academy of Sciences, E-mail: nvpenkov@rambler.ru

Литература

1. R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber// "The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C", Chemical Physics Letters 306, 1999, 57
2. Uffe Møller, David G. Cooke, Koichiro Tanaka, and Peter Uhd Jepsen// "Terahertz reflection spectroscopy of Debye relaxation in polar liquids", J. Opt. Soc. Am., Vol. 26, No. 9, 2009

CALCULATION OF UNSTRUCTURED WATER MOLECULES QUANTITY BY MEANS OF SPECTRUM ANALYSIS

N.V. Penkov, N.E. Shvirst, V.A Yashin, E.E. Fesenko

Institute of Cell Biophysics of Russian Academy of Sciences, E-mail: nvpenkov@rambler.ru

Various techniques are used for studies of water structure: thermodynamic, viscometric, conductometric, NMR, dielectric spectroscopy, IR- and Raman spectroscopy, UV-spectroscopy, X-ray analysis, neutron diffraction, computer simulation etc. Spectroscopic methods are the most informative of the abovementioned approaches. The spectral features of every substance are sensitive to any changes in the structure and dynamics. Moreover, the frequency domain under investigation reflects the time and energy characteristics of the processes in the spectra. Every domain of the spectrum contains specific information and has its own peculiarities.

When analyzing the structural features of the water using spectral methods it is particularly important to take notice of the frequency domains, which are typical for supramolecular excitation. Conventional discrimination includes three processes:

1. Debye relaxation (R1), with the maximum close to 0.6 cm^{-1} ,
2. transverse translational vibration mode (T1) near 50 cm^{-1} ,
3. longitudinal translational vibration mode (T2) – about 180 cm^{-1} .

However, it has been mentioned recently in a number of studies [1,2], that relaxation processes in the water and water solutions can't be described with the classical relaxation function with one value of relaxation time. It turned out, that there is another dispersion area of relaxation dielectric function (R2) under the high-frequency "wing" of the R1 Debye peak, but the processes it resembles are yet unknown.

In our work we conducted a system analysis of the spectral characteristic of the water and several water solutions in the range of frequencies, which are typical for supramolecular dynamics ($0\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$).

We measured the transmission spectra of the water and water solutions in the range $5\text{-}200 \text{ cm}^{-1}$ by ourselves (using terahertz spectrometer TPS Spectra 3000, Teraview, and IR-Fourier spectrometer Vertex 80, Bruker), while the $0\text{-}5 \text{ cm}^{-1}$ spectra data were taken from the literature. Along with the spectra measurement, we plotted model spectra, where we considered the four dispersion areas mentioned above. The relaxation modes were described using Debye

function: $\frac{\Delta\epsilon_{1,2}}{1-i\omega\tau_{1,2}}$, and the oscillating modes – by Lorenz function: $\frac{A_{1,2}}{\omega_{1,2} - \omega^2 - i\omega\gamma_{1,2}}$.

Later on we made the fitting of the model spectra to the experimentally derived spectra. Thus we obtained the parameters for each of the modes, which describe the molecular dynamics of the water. The main interest was aimed at the poorly studied mode R2, described by $\Delta\epsilon_2$ (amplitude) and τ_2 (relaxation time).

The described mode was applied for analysis of water and the following water solutions: 0.5M CaCl_2 , 1M NaCl , 1M KCl , 1M CsCl and 1M KBr – at 25°C . It was found, that the $\Delta\epsilon_2$ value increases in the series of chlorides: Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Cs^+ , as well as in the series of potassium salts: Cl^- , Br^- . These cation and anion series correspond to the Hofmeister series, which reflect the decrease in the degree of structuredness of water solutions in the presence of the

aforementioned ions. In other words, the higher the $\Delta\varepsilon_2$ amplitude, the more pronounced is the destruction of the water structure. The relaxation time τ_2 of the R2 mode shows practically no change for all the studied solutions. The mode maximum ($\approx 17 \text{ cm}^{-1}$), associated with this relaxation time, is situated close to the absorption line of the spectra of water vapor, having the lowest frequency ($\approx 18.6 \text{ cm}^{-1}$), which reflects the dynamics of single water molecules. Considering the obtained results we conclude, that the R2 mode reflects the relaxation of the free water molecules, present in the liquid phase in low count.

In this case the amplitude of the R2 mode $\Delta\varepsilon_2$ is connected with the amount of free water molecules. Our aim was to determine this connection, i.e. to propose a method for calculation of the portion of free water molecules.

This requires consideration of water polarization in the presence of electrostatic field. When applying the constant electric field to this system, the molecules interact with the field and gain partial polarization. As a result of this polarization the permittivity differing from one is observed. The polarization processes can be conventionally divided into several components: orientational polarization of the molecular skeleton, which is connected with hydrogen bonds, orientational polarization of free molecules, and all more rapid polarization processes, including polarization of the electron shells. Each of these processes is characterized by distinctive times and the input to the permittivity. The dielectric input of the orientation of unbound water molecules is determined by the $\Delta\varepsilon_2$ value. All the processes listed have additive effects on the general polarization and, thus, they may be considered separately. In consideration of that, the number of free water molecules can be evaluated through the $\Delta\varepsilon_2$ value, given the separate evaluation of the orientation process of the free water molecules in the electric field.

The dipole moment of a volume unit for liquid \bar{P} is identified the expression:

$$\bar{P} = N\alpha\bar{E}, \quad (1)$$

where N is the number of molecules in a volume unit (in our case it is the number of free molecules), α - orientational polarizability of water molecules and \bar{E} - intensity of electric field. As for polarizability, it is described by the Langevin equation, if $\bar{\mu}_0\bar{E} \ll kT$, in the following way:

$$\alpha = \frac{\bar{\mu}_0^2}{3kT}, \quad (2)$$

where $\bar{\mu}_0$ is the electric dipole moment of a single molecule.

The specific dipole moment is associated with the applied field as follows:

$$\bar{P} = \varepsilon_0\Delta\varepsilon_2\bar{E} \quad (3)$$

Combining the formulas (1) - (3), we can get the ratio for the number of free water molecules N:

$$N = \frac{\Delta\varepsilon_2 3\varepsilon_0 kT}{\bar{\mu}_0^2} \quad (4)$$

Placing all the numerical values of the constants in this formula, and considering the molar concentration of water equal to 55.55 M/l, the calculation formula for the portion of free water molecules (in percentage terms) is the following (Table 1):

$$N\% \approx 0.0292 * \Delta\varepsilon_2 * T \quad (5)$$

Table 1. The portion of free water molecules in solutions at 25°C, calculated by the formula (5).

	H ₂ O	0.5M CaCl ₂	1M NaCl	1M KCl	1M CsCl	1M KBr
N, %	12.2±0.9	10.4±0.9	11.3±1.7	13.1±0.9	15.7±1.7	15.7±0.9

A similar calculation was made for pure water at different temperatures. It was shown that the number of free water molecules rise along with the temperature increase (Table 2).

Table 2. The portion of free molecules in the water at different temperatures.

T, °C	20	30	40	50
N, %	11.9±0.9	13.3±0.9	17.4±0.9	18.9±0.9

Analysis of the data from Table 2 also elucidates the highly irregular growth of the number of free water molecules in dependence from the temperature in the explored range (20-50°C). Obviously, the quickest growth is registered for the temperatures from 30 to 40°C. It is noteworthy, that this interval contains the most commonly occurring temperature values, which are optimal for the existence of various biological objects. However, in present work we can only

state the fact, mentioned above. To understand the correlation of the number of free molecules with the biological functions and physical mechanisms, which lead to such irregularity, the investigation needs to go beyond the scope of this work.

Thus, we proposed a method for analysis of the degree of structuredness of the water matrix in different water systems, having the number of free water molecules as a criterion.

CALCULATION OF UNSTRUCTURED WATER MOLECULES QUANTITY BY MEANS OF SPECTRUM ANALYSIS

N.V. Penkov, N.E. Shvirst, V.A Yashin, E.E. Fesenko

Institute of cell biophysics of the Russian Academy of Sciences, E-mail: nvpenkov@rambler.ru

References

1. R. Buchner, J. Barthel, J. Stauber// "The dielectric relaxation of water between 0°C and 35°C", Chemical Physics Letters 306, 1999, 57
2. Uffe Møller, David G. Cooke, Koichiro Tanaka, and Peter Uhd Jepsen// "Terahertz reflection spectroscopy of Debye relaxation in polar liquids", J. Opt. Soc. Am., Vol. 26, No. 9, 2009