



УДК: 535.342

А.В. Хахалин<sup>1,2</sup> А.В. Королёва<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, кафедра молекулярной физики. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup> Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН. Россия, 119991, Москва, Ленинский проспект, д. 32А.

## МЕТОД РАЗЛИЧЕНИЯ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ЖИДКИХ ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТА НАЧАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

### АННОТАЦИЯ

Предлагается метод различения жидких образцов на основе расчета начальных моментов ряда распределения интенсивности в их инфракрасных спектрах и сравнении полученных значений между собой. Метод позволяет повысить чувствительность спектроскопического исследования жидких образцов к воздействию низкоинтенсивных физико-химических факторов, например, к изменению температуры на единицы градусов или небольшим изменениям в концентрации растворенных веществ. В работе сравнивались спектры следующих образцов: дистиллированная вода при  $-0,5 \pm 0,5$  и  $-3,0 \pm 0,5$ °С, при  $-3,0 \pm 0,5$  и  $-5,0 \pm 0,5$ °С, а также при  $25,0 \pm 0,5$ °С и водопроводная вода при  $25,0 \pm 0,5$ °С. Моменты были рассчитаны для каждой из полос поглощения воды в средней ИК-области спектра: деформационной ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), составной ( $2090 \text{ см}^{-1}$ ) и валентной ( $3370 \text{ см}^{-1}$ ) полос. Было выявлено, что имеет место существенное различие в структуре дистиллированной и водопроводной воды при  $25,0 \pm 0,5$ °С. Кроме того, установлено, что изменение структуры дистиллированной воды при температурных переходах от  $-0,5 \pm 0,5$  до  $-3,0 \pm 0,5$ °С и от  $-3,0 \pm 0,5$  до  $-5,0 \pm 0,5$ °С происходит по различным механизмам.

### РАСЧЕТ НАЧАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ, РАЗЛИЧЕНИЕ ИК-СПЕКТРОВ

### ВВЕДЕНИЕ

Разрешающая способность некоторых современных ИК-Фурье спектрометров не позволяет различить спектры жидких образцов стандартными методами обработки при изменении их температуры на единицы градусов или после воздействия на них других низкоинтенсивных физико-химических факторов, оказывающих на них нетепловое воздействие. Между тем, влияние таких воздействий способно привести к структурным изменениям в жидких образцах и оказать влияние на их макроскопические параметры [1]. Для изучения температурных зависимостей ИК-спектров водных образцов с шагом 1°С и менее требуется установка разрешающей способности  $0,5 - 1 \text{ см}^{-1}$ , что, в свою очередь, значительно увеличивает время эксперимента. Длительное время проведения эксперимента приводит к изменениям в свойствах образца, находящегося под воздействием, в реальных условиях, произвольного набора внешних факторов, например концентрация газообразного  $\text{CO}_2$  в лаборатории. Среди нетепловых низкоинтенсивных влияний на воду, имеющих практическую значимость, следует сказать о применении гомеопатических средств в

медицине. Спектры флуоресценции были зарегистрированы в водных гомеопатических препаратах хлорида натрия при некоторых степенях разведения. Интенсивность флуоресценции коррелировала с биологической активностью [2 – 5]. Наблюдаемая флуоресценция отражает процессы структурной самоорганизации в системе водородных связей между молекулами воды и образование долгоживущего метастабильного состояния. Подобное состояние может образоваться в процессе приготовления гомеопатических препаратов и определять их биологическое действие.

Поэтому в настоящее время остается актуальной разработка специальных чувствительных методов для различения спектров образцов с близкими физическими параметрами.

## МЕТОД РАЗЛИЧЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ НА ОСНОВЕ РАСЧЕТА НАЧАЛЬНЫХ МОМЕНТОВ

Для поиска небольших различий ИК-спектров жидких образцов предлагается производить расчет начальных моментов  $m_h$  и сравнивать их полученные соответствующие значения между собой. Начальный момент  $h$ -го порядка определяется по следующей формуле [6]:

$$m_h = \frac{\sum_{j=1}^k \left( \frac{x_j - x_a}{c} \right)^h n_j}{n}, \quad (1)$$

где  $x_j$  – максимальное значение интенсивности в группе  $j$ ,  $x_a$  – выбранное начальное значение интенсивности,  $c$  – величина разряда,  $n_j$  – соответствующая частота повторения значения,  $n$  – сумма всех частот  $n_j$ ,  $h$  – порядок момента,  $k$  – количество групп, на которое разбиваются экспериментальные значения интенсивностей на спектре, таким образом, чтобы в одной группе было не менее 23 точек. Это число соответствует оптимальному соотношению точности метода к его чувствительности для составной и деформационной полос, соответствующих колебаний молекул  $H_2O$  в дистиллированной воде.

Величина разряда  $c$  определяется по следующей формуле:

$$c = \frac{x_{j\_max} - x_{j\_min}}{k}, \quad (2)$$

где  $x_{j\_max}$  и  $x_{j\_min}$  соответственно самые максимальные и минимальные значения интенсивностей в ИК-спектрах. Начальное значение интенсивности  $x_a$  определялось следующим образом:

$$x_a = \frac{\sum_{j=1}^k x_j n_j}{n}. \quad (3)$$

В результате, значения моментов зависели от значений интенсивностей ИК-спектров и количества групп  $k$ .

Данный метод реализован с помощью языка «Visual Basic». Программа позволяет обрабатывать сразу два разных набора экспериментальных данных, каждый из которых представляет собой серию из 20-ти спектров одного и того же образца, полученных в одних и тех же условиях. С ее помощью можно сравнивать соответствующие моменты порядков  $h$  в

рамках задаваемых диапазонов частот для двух экспериментально полученных серий спектров. В итоге, предложенный метод позволяет определить степень различия двух наборов экспериментальных данных, т.е. число различных моментов как процент от количества совпавших моментов для двух одинаковых наборов данных.

ИК-спектры для исследования получались нами на ИК-Фурье спектрометре «MIDAC M4000» с разрешением  $8 \text{ см}^{-1}$  методом НПВО с десятикратным отражением луча.

## **РЕЗУЛЬТАТЫ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РАЗЛИЧЕНИЯ ИК-СПЕКТРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИЗНАКОВ РАЗЛИЧИЯ ВОДНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Первоначально обрабатывается два одинаковых набора экспериментальных данных. При этом определяется тот набор параметров метода (те количества групп, при которых имеют место совпадения моментов), который считаем надежным и используем далее для различения двух разных образцов. Среди таких количеств групп отбираются группы, при которых число совпавших моментов лежит в интервале  $(N - 10; N)$ , где  $N$  – количество моментов, для которых делается расчет. Для определения признаков совпадения двух одинаковых образцов использовались спектры дистиллированной воды при температуре  $25^\circ\text{C}$ . Расчет моментов производился от 1-го до 50-го момента для каждой из трех полос поглощения воды в средней ИК-области спектра: деформационной ( $1640 \text{ см}^{-1}$ ), составной ( $2090 \text{ см}^{-1}$ ) и валентной ( $3370 \text{ см}^{-1}$ ). Среди количеств групп, для которых имеет место совпадение моментов выбираются следующие: 1) для деформационной полосы: 3, 4; 2) для составной полосы: 2, 3, 4; 3) для валентной полосы: 2, 7, 8, 9, 12, 13, 14 (рис. 1). Отобранные параметры считаются надежными и используются в дальнейшем для различения спектров разных образцов. При обработке двух разных наборов экспериментальных данных сравнение моментов проводится отдельно для каждой полосы у тех групп, в которых имело место надежное совпадение для двух одинаковых образцов. Общее количество моментов  $M_{\text{общ}}$  в рамках данных групп в каждой полосе для одного образца принималось равным 100%. Программа вычисляла количество различных им соответствующих моментов  $M_{\text{разл}}$  у второго образца. В результате в рамках выбранной для исследования полосы степень различия двух образцов в процентах определялась как  $(M_{\text{разл}}/M_{\text{общ}}) \cdot 100\%$ .

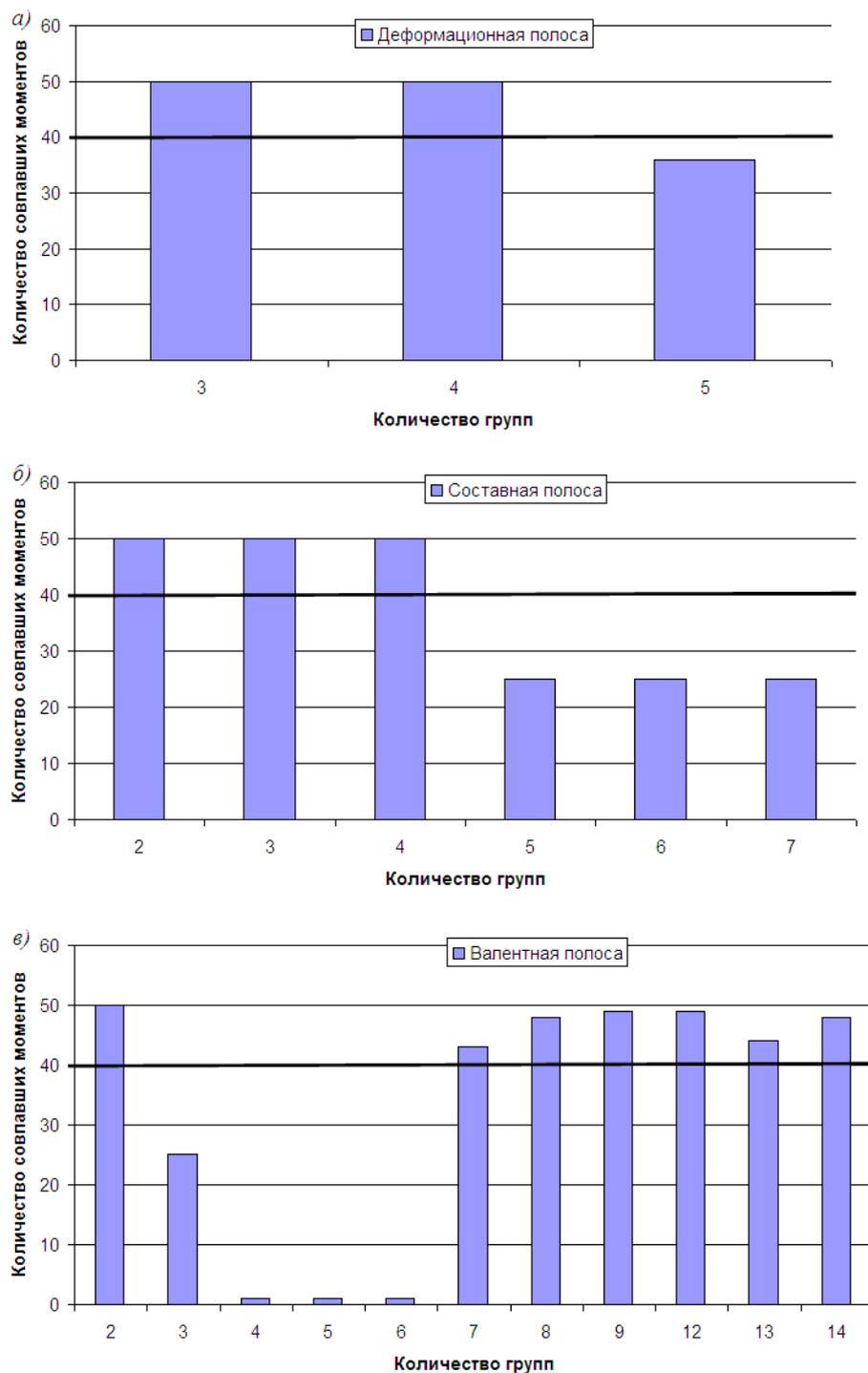


Рис.1. Количества групп, при которых имеет место совпадение для двух одинаковых образцов дистиллированной воды при  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$

В результате, были сравнены образцы дистиллированной воды при трех различных отрицательных температурах:  $-0,5$ ,  $-3$ ,  $-5^\circ\text{C}$ . Для дистиллированной воды при  $-0,5$  и при  $-3^\circ\text{C}$  количества групп, при которых имеют место различия: для деформационной полосы: 4; для составной полосы: 4; для валентной полосы: 2, 12 (рис. 2). Степень различия для каждой из трех полос следующая: в деформационной полосе – 50%, в составной полосе – 16%, в валентной полосе – 28%.

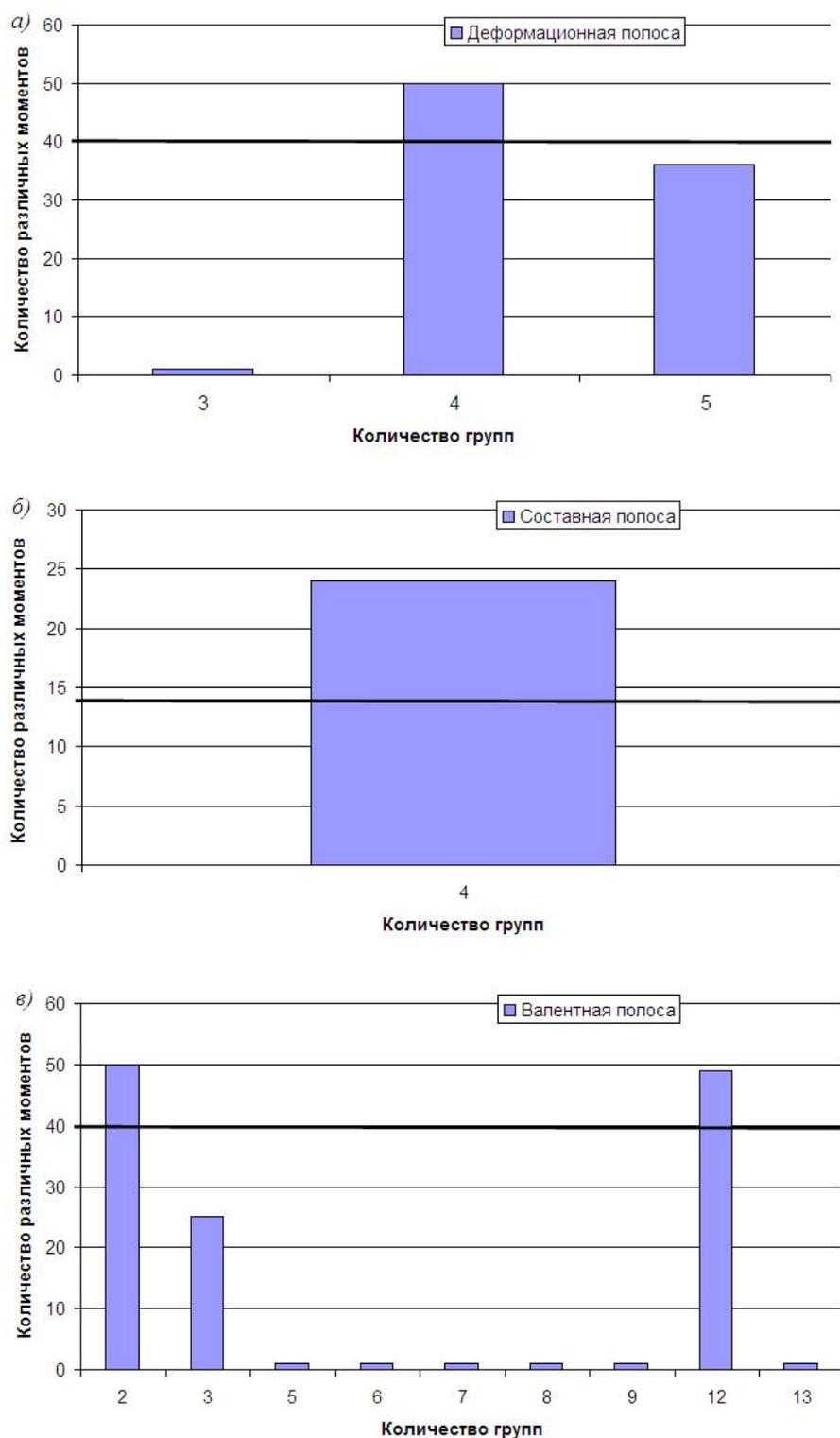


Рис.2. Количества групп, при которых имеют место различия для образцов дистиллированной воды при  $-0,5 \pm 0,5$  и  $-3,0 \pm 0,5$ °C

Для дистиллированной воды при  $-3$  и при  $-5$ °C количества групп, при которых имеют место различия: для деформационной полосы таких количеств групп нет; для составной полосы тоже нет; для валентной полосы: 2, 7, 9, 12. Степень различия для каждой из трех полос следующая: в деформационной и составной полосах – 0%, в валентной полосе – 54%.

Также проведено сравнение дистиллированной воды при 25°С и водопроводной воды при 25°С; количества групп, при которых имеют место различия: для деформационной полосы числа групп – 3, 4; для составной полосы – 4; для валентной полосы – 7, 8, 9, 12, 13, 14. Степень различия для каждой из трех полос в этом случае следующая: в деформационной

полосе – 86%, в составной полосе – 32%, в валентной полосе – 80%. Во всех случаях коэффициент доверия  $\alpha$  принимался равным 0,95.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящей работе метод позволил установить, что при сравнении образцов дистиллированной воды при  $-0,5$  и при  $-3^\circ\text{C}$  наибольшее различие наблюдается для деформационной полосы (50%). При понижении температуры дистиллированной воды от  $-3$  до  $-5^\circ\text{C}$  наибольшее изменение имеет место для валентной полосы (54%). При сравнении дистиллированной воды при  $25^\circ\text{C}$  и водопроводной воды при  $25^\circ\text{C}$  наибольшее различие имеет место для деформационной полосы (86%). Метод позволяет сохранить температурную чувствительность (в диапазоне от  $-0,5 \pm 0,5$  до  $-5,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ) экспериментальных методов сравнения спектров жидких образцов, при этом повысить чувствительность к концентрации примесных частиц (при температуре  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ). При уменьшении разрешения спектрометра время получения одного спектра сокращается, поэтому предлагаемый метод позволяет сократить время эксперимента.

Было выявлено, что структура дистиллированной и водопроводной воды при  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  существенно отличается (в связи с наличием в водопроводной воде примесей). Также, установлено, что при изменениях температуры от  $-0,5 \pm 0,5$  до  $-3,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  и от  $-3,0 \pm 0,5$  до  $-5,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  изменение структуры дистиллированной воды происходит по разным механизмам. А именно, различия в спектрах воды в заданных диапазонах, предположительно, связаны с тем, что при понижении температуры возрастает число «тяжелых» кластеров  $(\text{H}_2\text{O})_n$  ( $n = 4 - 6$ ) и уменьшается количество «легких» ( $n = 1 - 3$ ) [7]. Однако, в диапазонах от  $-0,5$  до  $-3^\circ\text{C}$  и от  $-3$  до  $-5^\circ\text{C}$  это происходит с различной скоростью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мартынюк В.С., Нижельская А.И. // Физика живого. 2009. 17. №.1. С. 105.
2. Беловолова Л.В., Глушков М.В. // Электронный научный журнал «ИССЛЕДОВАНО В РОССИИ». 2006. 9. С. 2040. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/215.pdf>
3. Лобышев В.И., Рыжиков Б.Д., Шихлинская З.Э. // Биофизика. 1998. 43. в. 4. С. 710.
4. Lobyshev V.I., Shikhlin'skaya R.E., Ryzhikov B.D. // J. Molecular Liquids. 1999. 82. 1-2. P. 73.
5. Лобышев В.И., Томкевич М.С., Петрушанко И.Ю. // Биофизика. 2005. 50. в. 3. С. 464.
6. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М.: Наука, 1971.
7. Карговский А.В. Структуры и оптические спектры водных кластеров: Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2006.

A.V. Khakhalin<sup>1,2,a</sup>, A.V. Koroleva<sup>1,b</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, M.V.Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup> Institute of Nanotechnologies of Microelectronics, Russian Academy of Sciences. Moscow 119191, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>avkhakhalin@mail.ru, <sup>b</sup>koroleva.phys@mail.ru

## THE METHOD OF DISTINGUISHING BETWEEN LIQUID SAMPLES BY CALCULATION OF THE INITIAL MOMENTS BY THEIR INFRARED SPECTRA

*The method of distinguishing between liquid samples on the base of the calculation of the initial moments of the intensity distribution number in their infrared spectra and the comparison of the obtained values with each other is proposed. The method allows to increase the sensitivity of spectroscopic study of liquid samples to the influence of low-intensity physicochemical factors, for*

*example to the temperature change on units of degrees or to small changes in the concentration of solutes. In work the spectra of the following samples were considered: distilled water at  $-0,5 \pm 0,5$  and  $-3,0 \pm 0,5$  °C, at  $-3,0 \pm 0,5$  and  $-5,0 \pm 0,5$  °C and also at  $25,0 \pm 0,5$  °C and tap water at  $25,0 \pm 0,5$  °C. Moments were calculated for each water absorption band in the mid-IR region of the spectrum: the bending ( $1640 \text{ cm}^{-1}$ ), combination ( $2090 \text{ cm}^{-1}$ ) and stretching ( $3370 \text{ cm}^{-1}$ ) bands. It was revealed that there is significant difference in the structure of distilled and tap water at  $25,0 \pm 0,5$  °C. Also it was found that change in the structure of distilled water at the temperature transitions from  $-0,5 \pm 0,5$  to  $-3,0 \pm 0,5$  °C and from  $-3,0 \pm 0,5$  to  $-5,0 \pm 0,5$  °C occurs by different mechanisms.*

#### CALCULATION OF THE INITIAL MOMENTS, DISTINGUISHING BETWEEN IR-SPECTRA