

02

## Свойства спектральных параметров межмолекулярных колебаний, полученных с помощью комбинационного рассеяния света в слабых водных растворах перекиси водорода и в воде

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

Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,  
119991 Москва, Россия

e-mail: kraiski@sci.lebedev.ru

Поступила в редакцию 06.08.2021 г.

В окончательной редакции 02.08.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Измерены спектры комбинационного рассеяния света (в области  $4\text{--}350\text{ см}^{-1}$ ) слабых водных растворов перекиси водорода в широком диапазоне концентраций (от 3 до 0.024%). Анализировались спектральные параметры высокочастотной полосы межмолекулярных (продольных) колебаний, получаемые с помощью предложенной ранее аппроксимирующей функции. Для этого спектральные параметры полосы (для каждого эксперимента) наносились на график, в котором ось абсцисс — квадрат ширины полосы, ось ординат — квадрат частоты полосы. Ранее было показано, что в таких координатах точки воды располагаются в двух областях, разделенных наклонной полосой, в которой спектральные точки практически отсутствуют (частотная щель). Для точек растворов перекиси водорода с концентрацией от 3 до 0.33% все точки группируются вблизи аппроксимирующей их прямой линии и располагаются ниже этой частотной щели. Для серии с расширенным диапазоном концентраций перекиси от 3 до 0.024% разброс точек от аппроксимирующей прямой увеличивается, но также большинство точек находится ниже щели, из остальных несколько точек находятся вблизи границы щели, из них часть внутри щели, но щель сохраняется. Сделано предположение, что наличие этой щели обусловлено тем, что в жидкой фазе часть молекул воды связаны с четырьмя соседями, а оставшиеся молекулы связаны с меньшим числом соседей.

**Ключевые слова:** комбинационное рассеяние, перекись водорода, вода, межмолекулярные колебания, высокочастотная полоса, неоднородное распределение, частотная щель, разрушение высокочастотных состояний.

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53620.2621-22

### 1. Введение

В настоящей работе продолжены исследования свойств спектральных параметров низкочастотных (НЧ) спектров комбинационного рассеяния света (КРС) слабых водных растворов перекиси водорода (ПВ) на основе представлений, развитых в работах [1–8].

Спектры межмолекулярных колебаний воды определяются свойствами и структурой водородных связей между молекулами воды. Важность исследований межмолекулярных колебаний для исследования жидкостей была осознана практически сразу после открытия КРС [9]. Подробнее о структуре воды и истории развития представлений о ее структуре смотри [10,11], о свойствах полос межмолекулярных колебаний слабых водных растворов — в [2–8,10].

Отметим следующие важные моменты для понимания особенности исследования слабых водных растворов. В конденсированных фазах молекулы воды связываются с помощью водородной связи. Молекула воды может иметь от одной до четырех водородных связей. В работах [11,12] считается, что около половины молекул связана с 4 соседями. Из оставшихся подавляющее большинство связано с 3 соседями. Каждый из классов

образует сетку, покрывающую все пространство. Эти сетки вложены друг в друга. Связи эти в жидкой фазе нестабильны. Они постоянно рвутся и возникают вновь. Время их жизни порядка пикосекунд. Колебания этих связей отражаются в спектре ИК поглощения в виде двух широких полос с частотами: высокочастотная (ВЧ) с максимумом около  $180\text{ см}^{-1}$  и НЧ с максимумом около  $50\text{ см}^{-1}$ . Из этого для дальнейшего важно, что есть некоторая система с упругими связями, спектр которых имеет две группы линий, образующих 2 широкие полосы. Присутствие других молекул в растворе приводит к нарушению сетки водородных связей молекул воды, что отражается на наблюдаемом спектре.

В литературе довольно широко исследовались в растворах форма полос КРС, положения максимумов этих полос и их ширины при различных условиях. На основании результатов этих исследований были выяснены различные аспекты особенностей жидкостей. Среди них неоднородность линий межмолекулярных колебаний воды [13], влияние ацетона на структуру воды [14], влияние температуры на спектральные параметры воды для различных изотопов кислорода и водорода [15]. Как правило, в растворах исследования проводились преимущественно для высоких концентраций растворенных

веществ (от 0 до нескольких mol/l), когда наблюдались сильные искажения в спектре межмолекулярных колебаний, и по этим изменениям делались заключения о структурном строении жидкости [14,15].

### 1.1. О НЧ спектре межмолекулярных колебаний воды

НЧ спектр КРС расположен в области  $0-350\text{ см}^{-1}$  и достаточно хорошо известен [2,6]. Интенсивность оптического спектра  $I(\nu)$  представляет центральный максимум, монотонно спадающий к большим частотам, с некоторыми особенностями в области  $100-200\text{ см}^{-1}$  в виде слабого пьедестала. В этом спектре отражаются как свойства вещества, так и свойства рассеяния. Для перехода к спектральным характеристикам межмолекулярных колебаний раствора оптический спектр  $I(\nu)$  преобразуется с помощью умножения на редуцирующую функцию, в результате получается редуцированный спектр  $\chi''(\nu)$ , который называют динамической восприимчивостью (ДВ) [13,15]. Ее связывают с плотностью состояний в спектре колебаний.

В спектре ДВ наблюдаются две четко выраженные широкие и частично перекрывающиеся полосы с меньшими частотами максимумов, чем полосы ИК поглощения: около  $45\text{ см}^{-1}$  (НЧ полоса) и около  $170\text{ см}^{-1}$  (ВЧ полоса). В [16–18] дана интерпретация этим двум горбам. При максимуме около  $170\text{ см}^{-1}$  — мода растяжения водородной связи, при максимуме около  $45\text{ см}^{-1}$  — изгибная мода этой связи, у которой излом на НЧ склоне связан с релаксационными поворотными движениями молекулы в поле соседей. Достаточно широко принято описывать спектральную колебательную полосу в виде функции Лоренца с тремя спектральными параметрами: интенсивностью, положением максимума и шириной полосы. В ряде работ рассматривается более сложная структура этих полос и другие интерпретации наблюдающейся картины [6–8]. Объяснение меньших значений частот максимумов полос при КРС по сравнению с ИК поглощением, приведенным в разд. 1, дано в нашей работе [7] на основе свойств классического затухающего осциллятора.

### 1.2. Функция, аппроксимирующая спектр межмолекулярных колебаний

Для определения спектральных параметров полос использовалась представленная в [2,5–8] аппроксимирующая функция для ДВ  $\chi''(\nu)$ , имеющая 9 подгоночных параметров. Из них 6 относятся к двум лоренцианам, описывающим 2 колебательные полосы. Эти девять спектральных параметров определялись по методу наименьших квадратов подгонкой аппроксимирующей функции к спектру ДВ  $\chi''(\nu)$  в диапазоне частот  $4-320\text{ см}^{-1}$ . Эта функция с полученными параметрами хорошо аппроксимирует спектр [2,5–8]. Было выявлено [3,5–8], что кроме „регулярных“ изменений параметров при изменении

концентрации ПВ в воде наблюдаются значительные случайные изменения всех спектральных параметров.

### 1.3. Отображение частотных параметров полос спектра межмолекулярных колебаний в частотных координатах

Как правило, при исследовании свойств растворов изучались зависимости (концентрационные, температурные) каждого из параметров по отдельности. В цикле работ [2–8,19,20] исследованы НЧ спектры КРС воды и слабых водных растворов ПВ. В [3,5,6] по концентрационным зависимостям всех спектральных параметров (каждого по отдельности) был оценен эффективный размер (диаметр) области возмущений сетки водородных связей вблизи молекулы ПВ, который составил  $6-7.5$  средних расстояний между молекулами воды (с учетом корректировки этих расстояний). Отметим, что вместо концентрации мы использовали среднее расстояние между молекулами растворимого вещества  $N_{av}$ , измеряемое в средних межмолекулярных расстояниях растворителя [3].

При анализе полученных материалов были выявлены 3 важных момента. Во-первых, все полученные спектры ДВ выглядели одинаково, без видимых различий. Во-вторых, все спектральные параметры и воды, и водных растворов ПВ флуктуируют. В-третьих, парные взаимозависимости параметров показали, что для обоих колебаний сильно коррелированы соответствующие ширины полос и их положения максимумов (далее мы будем их называть частоты или наблюдаемые частоты и ширины полос колебаний). До работ [4–6] в литературе этот вопрос не поднимался. Проявляется это в координатах наблюдаемая ширина полосы — наблюдаемая частота полосы [4–7]. Вследствие свойств этой зависимости, которые поясняются ниже, удобнее ее рассматривать в координатах квадрат ширины — квадрат частоты [7], которые мы называем частотными координатами. В этой системе координат каждая полоса отображается в виде точки.

Несколько слов обзорного характера о полученных ранее результатах для воды и раствора ПВ к постановке задачи в настоящей работе. Подробное обсуждение проблемы приведено ниже при анализе результатов. В [7] из взаимозависимости наблюдаемых частот полосы и их ширин получаются динамические характеристики осцилляторов — собственные частоты колебаний и степени неоднородного уширения полос для воды и ПВ. При этом для воды было записано небольшое количество спектров (7 спектров). Для ПВ измерялись растворы с достаточно большой концентрацией растворов (0.3–3%). При этом для обоих объектов точки и для воды, и для ПВ локализовались сравнительно близко к аппроксимирующей их прямой. В [8] было показано, что значительное увеличение числа рассматриваемых спектров (51 спектр) приводит к тому, что область, занимаемая точками в частотных координатах, во-

первых, сильно увеличивается, и во-вторых, точки явно разделяются на две подобласти, разделенные достаточно широкой полосой, в которой точек практически нет, т. е. разделены своего рода частотной щелью. В связи с этим возникает вопрос: если мы расширим диапазон концентраций и увеличим число рассматриваемых спектров, куда лягут новые спектральные точки и как они будут соотноситься с точками воды?

Цель настоящей работы — исследование влияния растворенной ПВ в большем диапазоне концентраций на параметры высокочастотной полосы межмолекулярных колебаний воды и изучение спектрального проявления этого влияния.

## 2. Запись спектров

Подробнее о записи спектров см. [2,5,6]. Спектры записывались на спектрометре U-1000 фирмы Jobin-Yvon (Франция) в 90°-геометрии. Записывался деполяризованный спектр. Спектры нормировались по максимальной интенсивности очень широкой полосы валентных колебаний, расположенной в области 2500–4000 см<sup>-1</sup>, которая использовалась как внутренний стандарт интенсивности.

## 3. Исследуемые вещества

Для записи спектров воды использовалась запаянная ампула с водой для инъекций. Для получения раствора ПВ исходным веществом был медицинский 3%-раствор ПВ. Раствор приготавливался непосредственно перед записью. Концентрация контролировалась по интенсивности характеристической линии ПВ 875.5 см<sup>-1</sup> при каждой записи. При аппроксимации ее формы использовалась функция Лоренца [3,5,6]. Все точки зависимости концентрации, измеренной по спектру интенсивности, от планируемой концентрации при составлении раствора легли на пропорциональную зависимость с угловым коэффициентом 1.005 и доверительным интервалом 0.007 [5]. Были записаны две серии спектров раствора ПВ. В первой серии (серия 1) содержится 25 спектров, записанных в широком диапазоне концентраций от 3 до 0.024%. Во второй серии (серия 2) записано 17 спектров с меньшим диапазоном концентраций: от 3 до 0.325%.

В настоящей работе проводится сопоставление спектральных параметров ВЧ полосы межмолекулярных спектров растворов ПВ с параметрами воды. Эти спектральные параметры частично использовались в [7,8]. В [7,8] представлен малый набор спектров воды (7 спектров), в [8] подробно анализировался большой набор спектров воды (51 спектр).

## 4. Слабые растворы и спектры колебаний

Молекула ПВ по химическому составу и структурным элементам наиболее близка к молекуле воды и тоже образует водородные связи, однако геометрия молекулы ПВ отличается от геометрии молекул воды. Поэтому в водном растворе вокруг молекулы ПВ в некоторой области конечного размера сетка связей ближайших молекул воды будет искажаться, что должно отражаться на динамических характеристиках воды в окрестности молекулы ПВ (например, константы упругости связей и их ориентация, длина связи, частоты колебаний молекул воды и ширины полос) и вследствие этого на спектрах межмолекулярных колебаний воды. В отсутствие ассоциатов растворенного вещества при очень малой концентрации эти области вокруг каждой молекулы практически не будут пересекаться друг с другом, и суммарный объем областей с искаженной сеткой связей будет пропорционален числу растворенных молекул. По мере увеличения концентрации количество областей и их суммарный объем будут увеличиваться, и, наконец, неискаженная структура исчезнет. Если динамические свойства воды в искаженных областях будут изменены заметно, мы можем увидеть изменения в спектре. Этим интересны исследования концентрационных свойств спектральных свойств слабых растворов.

## 5. Результаты, полученные для ПВ

Вслед за [8] мы также рассматриваем свойства только ВЧ полосы колебаний воды.

Серия 1 спектров растворов ПВ (25 спектров) записана в широком диапазоне концентраций от 3 до 0.024%, что соответствует молекулярным расстояниям от 4 до 16.7. Эти данные от спектра к спектру сильно флуктуируют, поэтому была записана серия 2 из 17 спектров для меньшего диапазона концентраций: от 3 до 0.325%, что соответствует расстояниям между молекулами ПВ от 4 до 8.35.

В [4,5] было показано, что в координатах наблюдаемая частота — наблюдаемая ширина полосы, точки, представляющие спектр, сильно коррелированы. На рисунке окружностями показаны точки серии 2 ПВ [4,5,7]. По оси абсцисс отложены значения квадрата наблюдаемой ширины лоренциана, по оси ординат — квадрат частоты. Причины использования второй степени значений объяснены ниже. Прямыми крестами обозначены данные для малого набора спектров воды (7 спектров) [7].

Объяснение этому было дано в [7] на основе представлений о классическом осцилляторе, который характеризуется собственной частотой (СЧ)  $\nu_0$  и затуханием  $\delta$ . Там же было показано, что наблюдаемые максимумы полосы в спектре ДВ, ее ширины  $\Gamma$  и собственная частота связаны соотношением

$$\nu_0^2 = \nu_m^2 + 0.5\Gamma^2/K^2. \quad (1)$$

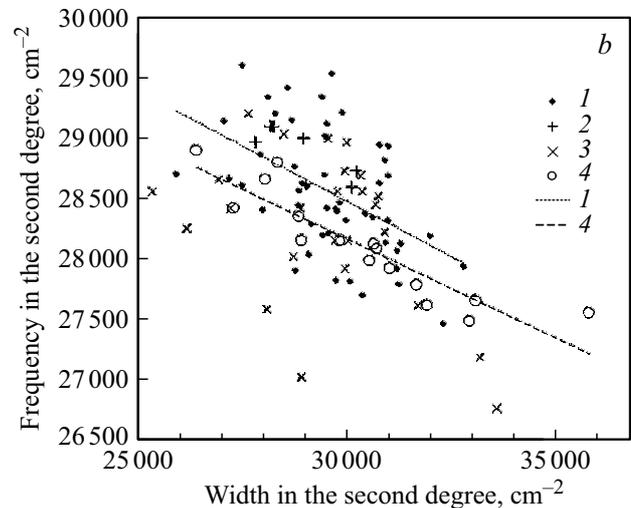
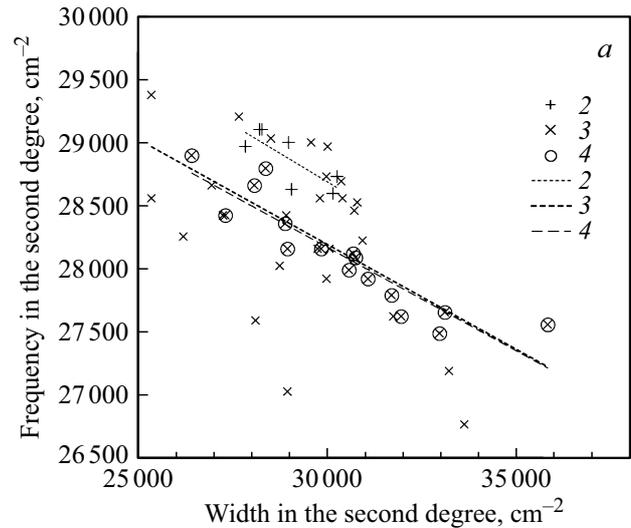
Здесь постоянная величина  $K$  — отношение наблюдаемой ширины  $\Gamma$  к однородной ширине  $\gamma$ , определяемой затуханием колебания. Величина  $K$  называется коэффициентом неоднородного уширения (коэффициент неоднородности). Из линейной зависимости (1) по угловому коэффициенту прямой, аппроксимирующей взаимозависимость квадратов наблюдаемых ширин и положений максимумов полосы, коэффициент неоднородности  $K$  определяется как

$$K^2 = -0.5(\partial v_m^2 / \partial \Gamma^2)^{-1}. \quad (2)$$

Для малого набора спектров воды при угловом коэффициенте  $-0.18$  коэффициент неоднородности составляет 1.67. В (1) видно, что свободный член такой прямой есть квадрат СЧ. Откуда СЧ составляет  $184.6 \text{ см}^{-1}$ , что близко к известным данным по ИК поглощению воды ( $183.4 \text{ см}^{-1}$  [7]). На наш взгляд, это является основным и самым убедительным подтверждением верности развитых в [7] представлений. Зная коэффициент  $K$ , можно получить однородную ширину линии и, следовательно, время затухания колебаний [8]. Из (1) видно, что наблюдаемое положение максимума спектра всегда меньше СЧ колебаний и смещение определяется однородной шириной полосы колебаний.

В [8] подробно рассматривался существенно больший массив спектров для воды (51 спектр). Точки в частотных координатах занимают там значительно большую область, чем занимают семь рассмотренных выше точек. Это видно и на рисунке, *b*, где точки большой совокупности для воды обозначены зачерненными кружками, а малая совокупность для воды (7 точек) — прямыми крестами. Эффективные параметры совокупности 51 точек воды составляют [8]: коэффициент неоднородности  $K = 1.65$  и эффективная СЧ  $\nu_0 = 184.3 \text{ см}^{-1}$ , что близко к эффективным параметрам совокупности 7 точек, приведенным выше. Тем не менее в частотных координатах (квадрат наблюдаемой ширины — квадрат наблюдаемой частоты) для аппроксимирующих обе совокупности точек воды прямых при квадрате ширины  $30000 \text{ см}^{-2}$  (около центра занимаемой точками области) разность между квадратами частот составляет  $205 \text{ см}^{-2}$ , т. е. они заметно разнесены.

Кроме того, большой массив точек воды [8] разбивается, во-первых, на две подобласти, которые разделяются областью, практически не содержащей точек, что видно и на рисунке, *b*. Во-вторых, эти две подобласти в свою очередь разбиваются каждая на несколько семейств точек, аппроксимируемых прямыми, подобными тем, которые рассмотрены выше [8], со своими аппроксимирующими прямыми. Отметим, что для растворов ПВ при сопоставлении с точками серии 1 одна из точек серии 2 явно может быть отнесена к серии 1. В результате прямая, аппроксимирующая точки серии 2 (рисунок, *a*, кривая 4 — длинные штрихи), имеет параметры, слегка отличные от [7]. Угловой коэффициент для этой прямой



Зависимости квадрата наблюдаемой частоты высокочастотного колебания от квадрата его наблюдаемой ширины: (o) — точки серии 2 для ПВ, аппроксимируются штриховой прямой 4 (длинные штрихи), *a*: (x) — все точки ПВ, аппроксимируются нижней штриховой прямой 3 (штрихи среднего размера), (+) — набор из семи точек воды, аппроксимируется штриховой прямой 2 (короткие штрихи); *b*: (+) — набор из семи точек воды, (•) — 51 точка воды большого набора [8], которые аппроксимируются штриховой линией 1 (короткие штрихи).

$\alpha = -0.165$ , свободный член  $\nu_0^2 = 33107 \text{ см}^{-2}$ , откуда по (3) эффективный коэффициент неоднородности  $K = 1.74$  и эффективная СЧ  $\nu_0 = 181.95 \text{ см}^{-1}$ . У всей совокупности точек ПВ (серии 1 и 2 совместно: точки с косыми крестами на рисунке, *a*) разброс расстояний от аппроксимирующей их прямой (рисунок, *a*, кривая 3 — короткие штрихи) больше, чем для серии 2. При этом эта прямая практически сливается с аппроксимирующей прямой серии 2 (рисунок, *a*). Параметры прямой для всей совокупности точек ПВ: угловой коэффициент прямой  $\alpha = -0.167$ , свободный член  $\nu_0^2 = 33188 \text{ см}^{-2}$ . Это дает для эффективного коэффициента неоднородности

$K = 1.73$ , для эффективной СЧ  $\nu_0 = 182.18 \text{ cm}^{-1}$ , что незначительно отличается от параметров серии 2. В частотных координатах для прямой, аппроксимирующей всю совокупность точек ПВ, и прямой, аппроксимирующей точки серии 2, при том же значении квадрата ширины  $30000 \text{ cm}^{-2}$  разность между квадратами частот составляет  $21 \text{ cm}^{-2}$ , т.е. на порядок меньше, чем для двух серий воды.

На рисунке, *b* для сопоставления растворов ПВ и воды на рассмотренные выше семь точек для воды (+), точек серии 2 ПВ (○) и серии 1 (×) наложена 51 точка воды из данных [8] (●). В [8] было отмечено, что для большой совокупности точек воды (51 точка) в частотных координатах пустая область имеет вид полосы с почти параллельными сторонами, практически параллельными аппроксимирующей всю совокупность точек прямой (своеобразная частотная щель). Нижний край пустой области близок к этой прямой и лежит чуть выше ее. Выше пустой области находится практически 30% всех точек воды. Фактически это означает, что вода при записи этих спектров при той же ширине полосы имела более высокую наблюдаемую частоту межмолекулярных колебаний. Отталкиваясь от [12], можно предположить, что это может соответствовать состояниям с более жесткой структурой сетки связей, например с большим средним количеством связей на одну молекулу из-за увеличения числа молекул, связанных с 4 соседями. Отметим, что семь точек малой серии воды, представленных выше, также лежат вблизи обеих границ пустой области и сами фактически образуют границы щели, разделяющих их. Однако точки этой серии, находящиеся около верхней границы области, свободной от точек большой серии, заметно отдалены от верхней границы этой области. Таким образом, общая для обеих совокупностей пустая область сохранилась, но сузилась. В [8] было показано, что вероятность распределения точек в частотных координатах неравномерна по пространству этой системы координат. Видимо, границы пустой области имеют максимальную вероятность попадания точек, которые соответствуют наиболее вероятным состояниям воды. Поэтому в серии из 7 точек были записаны спектры более вероятных состояний, и все точки ее расположены с обеих сторон частотной щели вблизи ее границ. Причем сама эта серия состоит из двух подсерий, полученных в разное время, и в каждой из этих подсерий точки также располагались с обеих сторон частотной щели вблизи ее границ.

На рисунке, *b* при сопоставлении растворов ПВ и воды хорошо виден ряд фактов. Во-первых, лишь две точки серии 2 тесно примыкают к прямой, аппроксимирующей всю совокупность 51 точки воды (пустые кружки 4), все остальные находятся значительно ниже, т.е. при концентрации ПВ 0.33% и больше происходит разрушение состояний воды с ВЧ, возможно, в этих растворах уменьшено среднее число связей молекул воды. Этим концентрациям соответствуют средние молекулярные

расстояния между молекулами ПВ в 8.35 размеров молекулы воды и меньше.

Во-вторых, сохраняется наблюдаемая пустая область, представленная в [8]. Выше прямой, аппроксимирующей всю совокупность 51 точки воды, находится 10 точек серии 1 ПВ (косые кресты 3). Основная часть точек серии 1 ПВ в частотную щель большой серии воды не попали, хотя шесть точек серии 1 находятся непосредственно около ее верхней и нижней границ. Из них несколько точек также, хотя и попали внутрь щели большой серии, но находятся вблизи ее границ примерно в тех же местах, где и точки серии воды из 7 точек, так что щель для совокупности всех полученных точек сохранилась, хотя произошла ее некоторая деформация. Возможно, что причиной попадания точек для 7 спектров воды является наличие большего количества примесей в образцах при их записи.

Таким образом, можно считать, что вероятность попадания точек раствора ПВ в частотную щель в распределении точек воды (в пустую область) остается крайне низкой.

В результате сопоставления распределения точек больших наборов спектров воды и растворов ПВ в частотных координатах можно однозначно утверждать, что введение ПВ в указанных пределах понижает наблюдаемые частоты межмолекулярных колебаний воды в растворах ПВ.

## 6. Заключение

Показано, что в частотных координатах квадрат наблюдаемой ширины — квадрат наблюдаемой частоты аппроксимирующие прямые как для точек серии 2 растворов ПВ с отсутствием низких концентраций ( $< 0.35\%$ ), так и для всей совокупности точек для раствора ПВ с большим диапазоном концентраций практически совпадают, вследствие чего практически совпадают и их эффективные коэффициенты неоднородности и эффективные СЧ.

Показано, что в частотных координатах точки, отображающие спектральные параметры ВЧ полосы межмолекулярных колебаний молекул, для всех исследованных нами растворов ПВ не заполняют ранее обнаруженную пустую область в распределении точек, отображающих спектральные параметры чистой воды. Точки, отображающие спектральные параметры ВЧ полосы для растворов ПВ с концентрацией более 0.33% (расстояние между молекулами ПВ 8.3 молекулярных расстояний и меньше), практически все размещаются ниже этой пустой области. На основании этого можно сделать вывод, что в растворах ПВ с концентрацией выше 0.33% ВЧ состояния отсутствуют. Таким образом, можно сделать вывод, что добавление ПВ понижает наблюдаемые частоты межмолекулярных колебаний воды в растворах ПВ.

На основании существования пустой области в распределении точек для воды в частотных координатах ранее было сделано предположение о более жесткой структуре сетки воды для состояний, которые отображаются точками выше пустой области, вследствие увеличения среднего числа связей на одну молекулу. Расположение точек для ПВ тогда означает, что наличие ПВ с концентрацией 0.33% или больше уменьшает среднее количество связей молекулы воды в растворе.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.Г. Сокольский. В сб.: *Спектроскопия комбинационного рассеяния света и фотолуминесценции водных растворов, активированных плазмой. Сб. трудов 6-й Межд. конф. „ЭКОЛОГИЯ ЧЕЛОВЕКА И ПРИРОДА“*, Россия, Москва–Плес, 5.07–11.07.04, ИвГУ, г. Иваново, с. 52.
- [2] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 12, 26 (2005). [A.V. Kraiski, N.N. Mel'nik. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **32** (12), 21 (2005)].
- [3] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 42 (2006). [A.V. Kraiski, N.N. Mel'nik. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **33** (1), 30 (2006)].
- [4] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. Краткие сообщения по физике ФИАН, № 1, 49 (2006). [A.V. Kraiski, N.N. Mel'nik. *Bulletin of the Lebedev Physics Institute*, **33** (1), 41 (2006)].
- [5] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. В сб.: *Комбинационное рассеяние — 80 лет исследований: Коллективная монография*, под ред. В.С. Горелик (Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, 2008), 339–351.
- [6] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. *Биофизика*, **57** (6), 965 (2012). [A.V. Kraiski, N.N. Mel'nik. *Biophysics*, **57** (6), 750 (2012). DOI: 10.1134/S0006350912060073].
- [7] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник. *Опт. и спектр.*, **124**(5), 628 (2018). DOI: 10.21883/OS.2018.05.45943.300-17 [A.V. Kraiski, N.N. Mel'nik. *Opt. Spectrosc.*, **124** (5), 660 (2018). DOI: 10.1134/S0030400X18050120].
- [8] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. *Опт. и спектр.*, **128** (2), 195 (2020). DOI: 10.21883/OS.2020.02.48960.339-18 [A.V. Kraiskii, N.N. Mel'nik, A.A. Kraiskii. *Opt. Spectrosc.*, **128** (2), 191 (2020). DOI: 10.1134/S0030400X20020125].
- [9] Г.С. Ландсберг. *Успехи химии*, **1** (4), 464 (1932).
- [10] Д. Эйзенберг, В. Кауцман. *Структура и свойства воды* (Гидрометеиздат, Л., 1975). [D. Eisenberg, W. Kauzmann. *The Structure and Properties of Water* (Oxford University Press, New York, 1969)].
- [11] Г.Г. Маленков. *Журн. структурной химии*, **47**. Приложение, 5 (2006). [G.G. Malenkov. *J. Struct. Chem.*, **47**. Supplement, S1–S31 (2006)].
- [12] Г.Г. Маленков. *Журн. структурной химии*, **48** (4), 772 (2007). DOI: 10.1007/s10947-007-0110-0/
- [13] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, H.R. Carlon. In: *Proton transfer in hydrogen-bonded systems*, ed. by T. Bountis (Plenum Press, New York, 1992).
- [14] A. Idrissi, S. Longelin, F. Sokolič. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6004 (2001).
- [15] Yuko Amo, Yasunori Tominaga. *Physica A*, **276**, 401 (2000).
- [16] G.E. Walrafen, M.R. Fisher, M.S. Hokmabadi, W.-H. Yang. *J. Chem. Phys.*, **85**, 6970 (1986).
- [17] G.E. Walrafen. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2237 (1990).
- [18] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, G.J. Piermarini. *J. Phys. Chem.*, **100**, 10 363 (1996).
- [19] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. В сб.: *Сборник трудов второй всероссийской конференции „Физика водных растворов“* (Президиум РАН, Москва, 17–18 октября 2019 г.), с. 48. DOI: 10.24411/9999-012A-2019-10019 [Электронный ресурс]. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/voystva-spektrov-kombinatsionnogo-rasseyaniya-mezhmolekulyarnyh-kolebaniy-v-slabyh-vodnyh-rastvorah-peroksida-vodoroda-i-florida> (01.12.2019)
- [20] А.В. Крайский, Н.Н. Мельник, А.А. Крайский. В сб.: *Сборник тезисов докладов третьей всероссийской конференции „Физика водных растворов“* (Президиум РАН, Москва, 14–15 декабря 2020 г.), с. 27.