

шими амплитудами. Другими словами, обнаружено существование дополнительных градиентов концентрации нейтральных атомов за фронтом ударной волны на оси контрагированного разряда. Экспериментально полученные значения изменения концентрации атомов на фронте ударной волны превышали значения, рассчитанные с учетом нагрева газа. Вероятно, наличие более сильной радиальной неоднородности по температуре в случае контрагированного разряда приводило к увеличению вклада двумерных эффектов, связанных с появлением радиальных потоков за фронтом ударной волны.

Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что в контрагированном разряде тепловая неоднородность вблизи оси трубки проявлялась сильнее, и влияние радиальных потоков на деформацию ударной волны было существеннее.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kiefer J. H., Lutz R. W. // Phys. Fluids. 1965. 8. P. 1393.
2. Авраменко Р. Ф., Рухадае А. А., Теселкин С. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1981. 34, № 9. С. 485.
3. Евтухов Н. В., Марголин А. Д., Шмелев В. М. // Хим. физика. 1984. 3, № 9. С. 1322.
4. Шугаев Ф. В. Взаимодействие ударных волн с возмущениями. М., 1983.
5. Кифер Д., Мэнсон Д. // Приборы для научных исследований. 1981. № 9. С. 119.
6. Элборн В., Хамфрис Д. // Там же. 1976. № 5. С. 38.
7. Кузовников А. А., Свиридкина В. С., Сухов А. К., Товарищтай И. Деп. ВИНТИЦ № 2220-В83 от 21.03.1988. М., 1988.

Поступила в редакцию
27.04.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 2

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 532.74:535.37

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВОДЫ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ПОЛИМОРФИЗМОМ ЕЕ СТРУКТУР

В. И. Лобышев, Б. Д. Рыжиков, Р. Э. Шихалинская

(кафедра общей физики)

Исследованы спектрально-люминесцентные и абсорбционные характеристики воды. Наблюдаемая люминесценция не может быть сведена к люминесценции примесей в воде, а обусловлена структурой воды и ее полиморфизмом. Обнаружен эффект «закалки» воды, появляющийся при быстром охлаждении воды после ее кипячения; этот эффект связывается с образованием метастабильных долгоживущих структур, имеющих характерную полосу люминесценции на длине волны 540 нм. Возможным механизмом возбуждения люминесценции является поглощение энергии света основным веществом с последующим переносом энергии возбуждения эксимерами с локализацией их на дефектах квазирешеток, образованных молекулами воды.

В ряде работ отмечалось, что как природная, так и дистиллированная вода люминесцирует в коротковолновой области видимого спектра [1, 2]. Исходя из внешнего сходства спектров люминесценции природной и дистиллированной воды, в [1, 2] предполагалось, что люминесценция дистиллированной воды обусловлена наличием неконтролируемых люминесцирующих примесей. Детально этот вопрос не исследовался.

В данной работе описаны результаты подробных исследований спектрально-люминесцентных и абсорбционных характеристик дистиллированной воды, как свежеприготовленной, так и хранившейся в течение длительного времени в закрытом сосуде в темноте при комнатной температуре (от нескольких дней до нескольких месяцев). В экспериментах использовалось большое количество образцов воды, очищенной перегонкой и с помощью мембранных фильтров, задерживающих частицы размером более 10 А.

Исследуемые образцы воды помещались в кварцевые кюветы прямоугольной формы с размерами основания 10×10 мм и высотой 40 мм, закрывающиеся крышкой. Измерения спектров проводились с помощью спектрофлуориметра Hitachi MPF-4 и спектрофотометра Specord UV VIS. Перед измерением спектров люминесценции предварительно оценивался фон, создаваемый рассеянным светом, а также люминесценцией оптических деталей спектрофлуориметра. Этот фон, а также неравномерность распределения энергии в спектре возбуждающей ксеноновой лампы и селективная чувствительность приемника учитывались при коррекции результатов измерений.

В многочисленных, хорошо воспроизводимых опытах было установлено, что дистиллированная вода обладает двумя широкими полосами люминесценции: «коротковолновой» с полушириной 80—100 нм и максимумом вблизи 360 нм и «длинноволновой» с максимумом вблизи 410 нм. Для разных образцов воды интенсивности этих полос варьировались в пределах 5—20%; положение максимума «коротковолновой» полосы варьировалось в пределах 330—360 нм, а «длинноволновой» — в пределах 380—410 нм. По-видимому, каждая из наблюдаемых широких полос является сложной и состоит по крайней мере из двух близких полос, соотношение интенсивностей которых и определяет наблюдаемое небольшое смещение максимумов для разных образцов воды. На рис. 1 приведены скорректированные спектры излучения при воз-

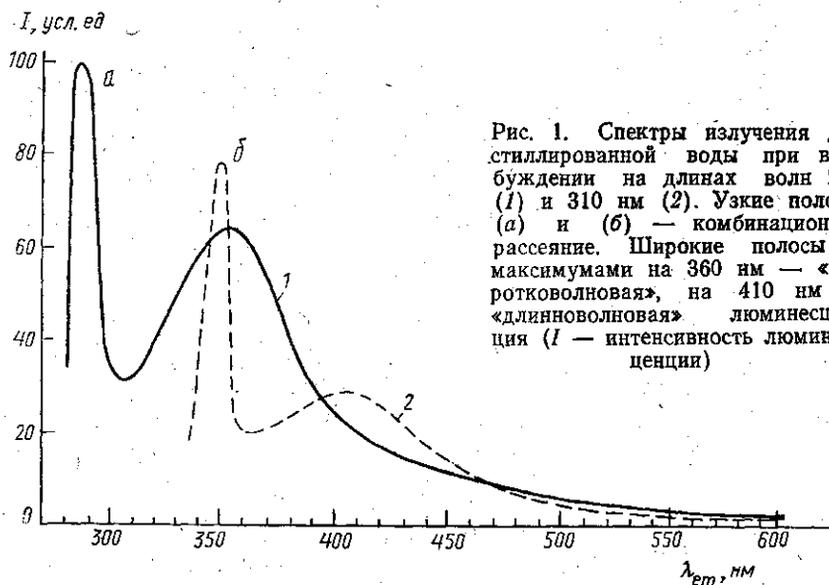


Рис. 1. Спектры излучения дистиллированной воды при возбуждении на длинах волн 260 (1) и 310 нм (2). Узкие полосы (а) и (б) — комбинационное рассеяние. Широкие полосы с максимумами на 360 нм — «коротковолновая», на 410 нм — «длинноволновая» люминесценция (I — интенсивность люминесценции)

буждению на длинах волн 260 и 310 нм. Видно, что интенсивность «коротковолновой» полосы превышает интенсивность «длинноволновой» примерно в 2 раза.

Исследование спектров возбуждения люминесценции показало, что соотношение интенсивностей в максимумах для вышеописанных полос существенно зависит от длины волны возбуждения. Из рис. 2, а видно, что при возбуждении на длинах волн $\lambda_{ex} \geq 310$ нм «коротковолновая» полоса практически отсутствует, а при возбуждении на длинах волн $\lambda_{ex} \leq 260$ нм «длинноволновая» имеет интенсивность существенно

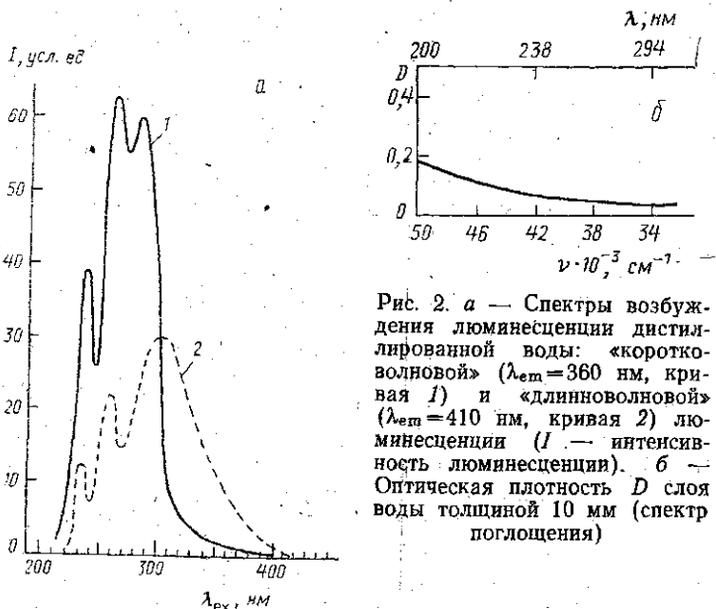


Рис. 2. а — Спектры возбуждения люминесценции дистиллированной воды: «коротковолновой» ($\lambda_{em}=360$ нм, кривая 1) и «длинноволновой» ($\lambda_{em}=410$ нм, кривая 2) люминесценции (I — интенсивность люминесценции). б — Оптическая плотность D слоя воды толщиной 10 мм (спектр поглощения)

меньшую, чем «коротковолновая». Широкие области возбуждения как «коротковолновой», так и «длинноволновой» люминесценции частично перекрываются; при этом каждая область состоит из нескольких узких полос различной интенсивности. Максимумы этих полос (см. рис. 2, а) лежат вблизи длин волн 240, 260, 280 и 310 нм. При определении формы спектров возбуждения проводилась дополнительная коррекция на интенсивность линии комбинационного рассеяния воды. Важно отметить, что форма спектра возбуждения не коррелирует с формой спектра поглощения. Оптическая плотность D (для слоя воды толщиной 10 мм) в УФ-области спектра монотонно убывает с увеличением длины волны до значения $\sim 0,05$; в видимой области спектр не содержит особенностей и значение D сохраняется на уровне $\sim 0,05$ (рис. 2, б).

Описанные спектрально-люминесцентные и абсорбционные свойства воды присущи как свежеприготовленному дистилляту, так и хранившемуся в течение периода от нескольких дней до нескольких месяцев. Интенсивность люминесценции (в особенности «длинноволновой» полосы) существенно зависит от длительности хранения: через неделю интенсивность в максимуме полосы увеличивается на $\sim 20\%$, а через 3—4 мес возрастает в 2—3 раза (в основном это касается «длинноволновой» полосы). При этом положения максимумов как в спектре излучения, так и в спектре возбуждения остаются неизменными в пределах ± 15 нм. Дальнейшее хранение (до ~ 8 мес) не приводит к заметному росту люминесценции. Обнаруженный эффект «разгорания» люминесценции при хранении воды не исчезает при механическом перемешивании и переливании воды из одного сосуда в другой.

Для выяснения связи между люминесцентными свойствами воды и ее свойствами как структурированной жидкости нами была исследована устойчивость описанных спектрально-люминесцентных свойств к тепловым воздействиям: нагреву, кипячению и охлаждению. Образец воды в плотно закрытой кварцевой кювете погружался в дистиллированную воду, налитую в цилиндрический стакан с крышкой. Вода в стакане нагревалась до кипения. В такой водяной бане образец выдерживался в течение ~20 мин, после чего кювета извлекалась из стакана и охлаждалась до комнатной температуры. Охлаждение производилось двумя способами: 1) медленное остывание путем естественной теплоотдачи окружающему воздуху в течение 20—30 мин; 2) быстрое охлаждение проточной водой в течение 2—3 мин. Спектрально-люминесцентные и абсорбционные характеристики образцов воды измерялись непосредственно перед нагреванием и сразу после охлаждения. Для исключения влияния случайных факторов опыты производились многократно, с использованием образцов воды разного срока хранения.

В контрольных опытах при медленном естественном охлаждении формы спектров излучения, возбуждения люминесценции и поглощения не изменяются.

При быстром охлаждении наблюдаются существенные изменения в спектрах: в «зеленой» области спектра излучения появляется новая интенсивная полоса люминесценции с максимумом на длине волны 540 нм. Одновременно существенно (~в 2 раза) увеличивается интенсивность как «коротковолновой», так и «длинноволновой» полос люминесценции. Обнаруженный эффект возникновения «зеленой» люминесценции в дальнейшем условно мы будем называть «закалкой воды». На рис. 3 приведены спектры излучения «закаленной» воды при возбуждении на длинах волн 260 нм (1) и 310 нм (2). Как видно из рис. 3, «зеленая» полоса люминесценции имеет полуширину ~40 нм, а ее интенсивность в максимуме (540 нм) превышает интенсивность «коротковолновой» и «длинноволновой» полос в 1,5—2 раза.

Исследование спектра возбуждения «зеленой» люминесценции выявило несколько полос различной интенсивности на длинах волн около 230, 270, 310, 350, 430, 470 и 520 нм (рис. 4, а). Сравнение рис. 4, а и 2, а показывает, что положения полос возбуждения «закаленной» и «незакаленной» воды в коротковолновой области спектра приблизительно совпадают.

Спектр поглощения «закаленной» воды существенно меняется в «коротковолновой» области (рис. 4, б и 2, б): оптическая плотность D заметно возрастает (~в 2 раза) в области длин волн 200—250 нм; од-

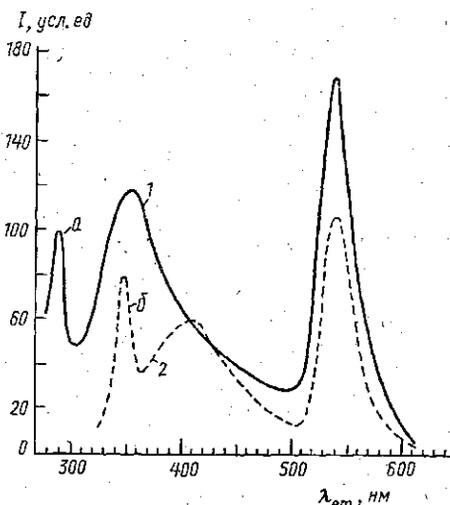


Рис. 3. Спектры излучения «закаленной» воды при возбуждении на длинах волн 260 (1) и 310 нм (2). Узкие полосы (а) и (б) — комбинационное рассеяние. Полоса с максимумом на 540 нм — «зеленая» люминесценция (I — интенсивность люминесценции)

нако четко выраженных полос поглощения как в УФ, так и в видимой области спектра нами не наблюдалось.

Следует отметить, что эффект «закалки» воды наиболее сильно проявляется в воде, хранившейся в течение 2—4 мес. В свежеприготовленном дистилляте интенсивность «зеленой» люминесценции при «закалке» значительно (в 2—3 раза) меньше.

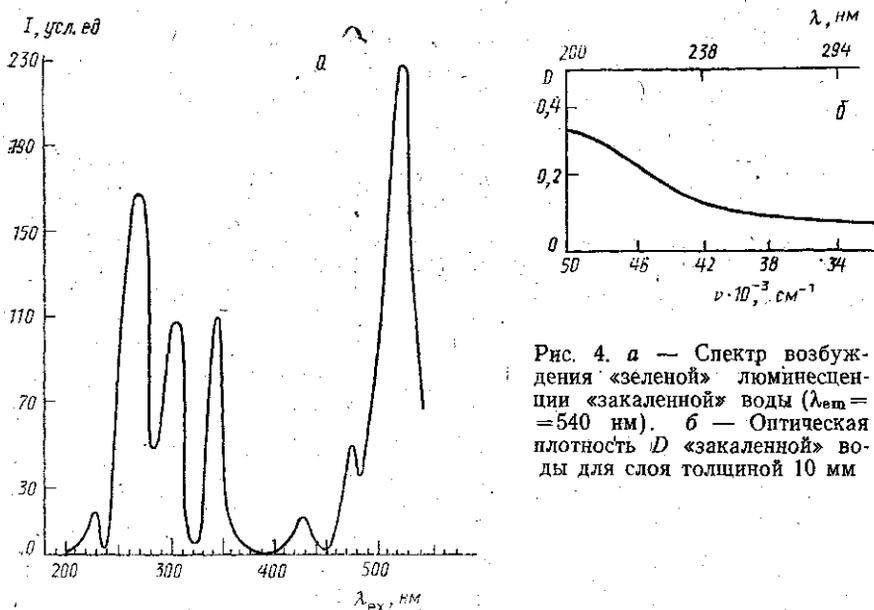


Рис. 4. а — Спектр возбуждения «зеленой» люминесценции «закаленной» воды ($\lambda_{\text{эм}} = 540$ нм). б — Оптическая плотность D «закаленной» воды для слоя толщиной 10 мм

Была исследована устойчивость состояния, возникающего в результате «закалки» воды. Механическое перемешивание и переливание воды не изменяло ее новых спектрально-люминесцентных характеристик. Хранение воды в закрытом сосуде, в темноте, при комнатной температуре в течение 10 сут не приводило к уменьшению интенсивности «зеленой» люминесценции. При разведении «закаленной» воды обычной дистиллированной водой интенсивность «зеленой» люминесценции уменьшается и при 15%-м содержании «закаленной» воды в смеси практически исчезает.

Контрольные измерения pH воды до и после тепловой обработки показали, что небольшие наблюдаемые изменения pH не коррелируют с изменениями спектрально-люминесцентных характеристик воды.

Все приведенные здесь экспериментальные результаты не укладываются в рамки общепринятых представлений о люминесценции разбавленных водных растворов [3], и объяснение их не может быть сведено к люминесценции примесей, присутствующих в небольших количествах в дистиллированной воде.

Объяснение полученных результатов можно предложить, основываясь на предположении, что описанная люминесценция присуща собственно воде, обладающей полиморфизмом структур [4, 5]. Примеси, неизбежно присутствующие в даже хорошо очищенной воде, приводят как к искажению структуры, так и к смещению структурного равновесия воды. При слабых концентрациях водных растворов структура, свойственная воде, в целом сохраняется. Это подтверждается постоянством наблюдаемых нами спектров люминесценции различных образцов воды.

Анализ спектров излучения, возбуждения люминесценции и поглощения позволяет предположить возможный механизм возбуждения люминесценции воды. В структурном отношении воду можно представить набором квазирешеток, образованных водородными связями между молекулами воды и различающихся типом симметрии. Молекулы примесей могут встраиваться в каркас решетки либо находиться в области разупорядоченной воды. Каждая квазирешетка характеризуется собственными дефектами структуры, которые могут возникать как спонтанно, так и при взаимодействии с молекулами примесей, а также под действием внешних физических полей. Типом дефекта определяется характер центров излучения, которые в зависимости от взаимодействия с решеткой могут давать различные спектры излучения. В наблюдаемых нами спектрах люминесценции положение отдельных полос может соответствовать определенному типу квазирешетки. Нарушение структурного равновесия приводит к изменению интенсивности полос и к появлению новых полос, что ярко проявляется в обнаруженном нами эффекте «закалки» воды.

Особенности спектров возбуждения люминесценции, содержащих несколько полос различной интенсивности, и отсутствие связи между характером спектров поглощения и спектров возбуждения люминесценции позволяют считать, что люминесценция индуцируется не только за счет непосредственного поглощения энергии света в центрах излучения, но также и за счет энергии, поглощенной основным веществом и переносимой по системе квазирешеток к центрам излучения.

Один из возможных механизмов переноса энергии возбуждения может быть реализован через экситоны, возникающие в результате поглощения света основным веществом, с последующей их локализацией на дефектах квазирешетки. Люминесценция из состояния локализованных экситонов может иметь как очень большой, так и очень малый стоксов сдвиг в зависимости от механизма высвечивания локализованных экситонов [6]. Как видно из рис. 4, а, «зеленая» люминесценция на длине волны 540 нм имеет и малый стоксов сдвиг ($\lambda_{ex}=520$ нм), и большой ($\lambda_{ex}=230$ нм), а также ряд промежуточных значений. Это позволяет считать, что могут реализоваться несколько механизмов переноса энергии возбуждения и высвечивания: а) экситон локализуется на дефекте, который возбуждается и оказывается источником люминесценции; б) экситон локализуется, но не успевает передать энергию возбуждения дефекту, при этом возбуждается люминесценция с большим стоксовым сдвигом; в) экситон локализуется на дефекте, при этом возбуждение переходит на другой узел квазирешетки (этот механизм известен в теории сенсibilизированной люминесценции).

Таким образом, полученные нами результаты однозначно указывают на наличие полиморфизма структур жидкой воды и дают возможность классификации их по характеру спектров.

Обнаруженный нами эффект «закалки» воды указывает на возможность существования в воде нескольких метастабильных долгоживущих состояний, возникновение которых зависит от способа охлаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М., 1972.
2. Пацаева С. В., Фадеев В. В., Филипова Е. М. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1992. 33, № 5. С. 38.
3. Левшин В. Д. Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. М.; Л., 1951.

4. Эйзенберг Д., Кауцман В. Структура и свойства воды. Л., 1975.
5. Зацепина Г. Н. Физические свойства и структура воды. М., 1987.
6. Нокс Р. Теория экситонов. М., 1966.

Поступила в редакцию
14.03.94

УДК 532.74; 535.37

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНИХ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ НА ВОДНЫЕ РАСТВОРЫ ГЛИЦИЛТРИПТОФАНА РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ

Л. И. Иваньян, Л. В. Левшин, Б. Д. Рыжиков

(кафедра общей физики)

Исследовано влияние постоянного магнитного поля (ПМП) на структуру водных растворов глицилтриптофана различной концентрации по изменениям спектров люминесценции и интегральных спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Установлено, что структурные изменения, происходящие в растворах под воздействием ПМП, зависят от их концентрации. После снятия ПМП структурные перестройки происходят во всем объеме вещества, в то время как изменения ближайшего окружения молекул примеси практически отсутствуют. Зарегистрирована оптимальная концентрация раствора, при которой изменения интенсивности КРС носят особенно выраженный характер.

Проблема изучения структуры воды впервые была поставлена в 20-х гг. нашего столетия, и с тех пор появилось большое количество разнообразных экспериментальных результатов как следствие все возрастающего интереса к этой проблеме (см., напр., [1]).

В настоящей работе влияние постоянного магнитного поля (ПМП) на структуру водных растворов глицилтриптофана различной концентрации изучено по изменениям спектров люминесценции и интегральных спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Для определения изменения структуры H_2O вблизи молекул растворенного вещества использовался глицилтриптофан, поскольку его молекулы способны образовывать достаточно прочные Н-связи с молекулами воды. Изменение структуры растворителя вблизи люминесцирующих молекул глицилтриптофана приводит к изменению их энергетических характеристик, что возможно регистрировать по его спектрам люминесценции.

Перестройка структуры воды невозможна без нарушения сетки Н-связей. При этом число Н-связей может меняться. Известно [2, 3], что различные линии КРС соответствуют связанным и несвязанным ОН-колебаниям. Таким образом, изменения интенсивностей линий КРС отражают изменения структуры во всем объеме рассматриваемого вещества. Более того, так как полосы, соответствующие свободным и связанным ОН-колебаниям, имеют разную интенсивность (полосы связанных колебаний интенсивнее полос свободных колебаний), то при изменении концентрации одного вида колебаний общая интегральная интенсивность КРС будет также изменяться. Из этого следует, что о структурных изменениях, происходящих в растворе, можно судить по изменениям интегральной полосы КРС.

Измерения КРС и люминесценции проводились на спектрофлуориметре «Hitachi MPF-4». Возбуждение люминесценции осуществлялось ультрафиолетовым излучением с частотой $\nu_{ex} = 35\,700\text{ см}^{-1}$, при этом максимум спектра люминесценции регистрировался на частоте $\nu_{max} = 28\,580\text{ см}^{-1}$.