

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 $\nu_{max} = 28\,580\text{ см}^{-1}$.

Для наблюдения КРС использовалось излучение с частотой $\nu_{\text{ex}} = 26\,300\text{ см}^{-1}$, а максимум низкочастотной полосы КРС регистрировался на частоте $\nu_{\text{max}} = 22\,900\text{ см}^{-1}$.

Воздействию ПМП подвергались водные растворы глицилтриптофана пяти различных концентраций. Все измерения проводились при комнатной температуре ($T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$) в термостатическом режиме. Соблюдение постоянного температурного режима является необходимым условием проведения подобного рода экспериментов, так как факт изменения интенсивностей КРС I_R и люминесценции I_L при изменении температуры хорошо известен (см., напр., [4, 5]).

Дополнительными экспериментами установлено, что помещение раствора глицилтриптофана в зазор постоянного магнита с индукцией 10^{-1} Тл приводит к изменению интегральной интенсивности КРС и люминесценции в течение 25 ч, а затем к ее стабилизации. С учетом этого факта релаксационные процессы изучались через 27 ч после помещения растворов глицилтриптофана в ПМП.

Исследования для каждой концентрации раствора проводились в двух одинаковых кварцевых кюветах размерами $10 \times 10 \times 40$ мм. Вещество в одной кювете не подвергалось воздействию ПМП (контрольная кювета). Изменения записываемых для контрольной кюветы спектров КРС и люминесценции не превышали погрешностей измерений, составляющих $\pm 2\%$.

При приготовлении растворов различных концентраций строго соблюдалась одна и та же технология, так как величина наблюдаемых эффектов сильно зависит от условий приготовления образцов. В проведенных экспериментах интенсивности $I_R(C)$ и $I_L(C)$ воспроизводились с точностью до $\pm 4\%$. При этом период изменений $I_R(t)$ воспроизводился достаточно хорошо, с точностью до ± 5 мин.

Для исключения возможности воздействия на водные растворы естественного освещения вне камеры спектрофлуориметра обе кюветы помещались в светонепроницаемые футляры.

Для всех концентраций раствора во время его нахождения в ПМП наблюдается рост интегральной интенсивности КРС. Эти изменения можно характеризовать величиной $\Delta I_R = I_{R1} - I_{R0}$, где I_{R1} — значение интегральной интенсивности КРС сразу после снятия ПМП, а I_{R0} — до помещения раствора в ПМП.

На рис. 1 изображена зависимость ΔI_R от концентрации раствора C . При малых C значение ΔI_R невелико. С ее увеличением ΔI_R также увеличивается и достигает своего максимального значения при $C = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. При последующем увеличении концентрации значение ΔI_R снова уменьшается и при $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится практически равным нулю. Такой ход кривой $\Delta I_R(C)$ можно объяснить, приняв во внимание то, что ПМП действует на воду непосредственно, а через находящиеся в ней примеси [6].

Как следует из полученных нами результатов, подобное действие ПМП можно объяснить следующим образом. С одной стороны, увеличение концентрации примеси в растворе должно привести ПМП на раствор. При этом сетка

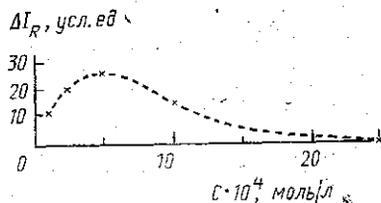


Рис. 1. Зависимость $\Delta I_R = I_{R1} - I_{R0}$ от концентрации водного раствора глицилтриптофана, где I_{R1} и I_{R0} — интенсивности КРС сразу после снятия ПМП и до помещения раствора в ПМП соответственно.

к увеличению воздействия Н-связей «подстраивается»

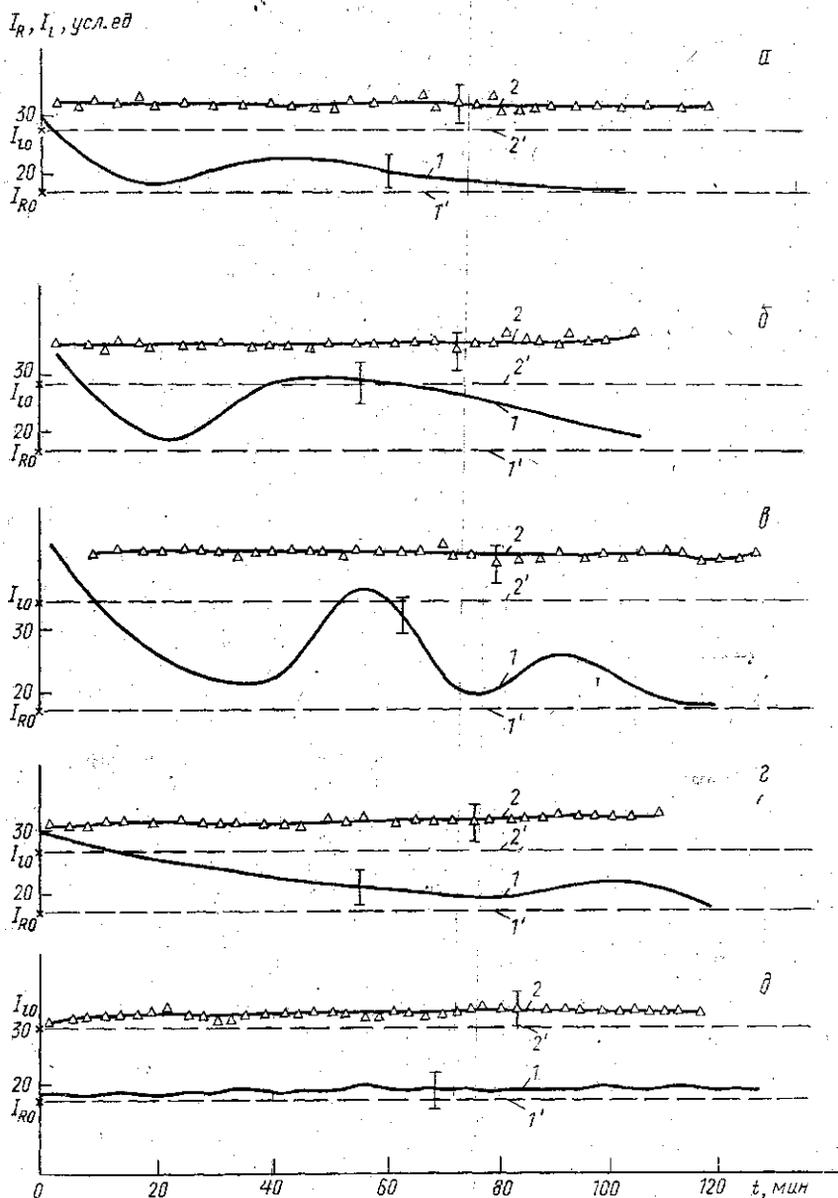


Рис. 2. Кинетика изменений I_R и I_L после 27-ч воздействия ПМП на водные растворы глицилтриптофана различных концентраций: $C=10^{-4}$ (а), $2,5 \cdot 10^{-4}$ (б), $5 \cdot 10^{-4}$ (в), 10^{-3} (г) и $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (д); 1 — I_R , 2 — I_L , I' и I'' — начальные интенсивности КРС и люминесценции соответственно до помещения раствора в ПМП

под ориентированные определенным образом под действием ПМП молекулы примеси. С другой стороны, увеличение содержания примесных молекул сопровождается изменениями собственной структуры воды, что находит свое отражение в зависимости $\Delta I_R(C)$. При малых концентрациях воздействие примеси на структуру воды невелико, значения ΔI_R увеличиваются мало, с ростом концентрации воздействие возрастает (значительное увеличение ΔI_R). Внедрение мо-

лекул примеси приводит к смещению молекул воды, что в свою очередь приводит к разрыву Н-связей. При больших концентрациях примеси деструктурирующее воздействие примеси превышает ее ориентирующее воздействие и I_R не изменяется.

Интенсивность люминесценции за время нахождения раствора в ПМП также возрастает, однако концентрационная зависимость $\Delta I_i(C)$ носит менее яркий характер. Следует отметить, что $\Delta I_i(C)$, как и в случае КРС, практически равна нулю при $C=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Характер воздействия ПМП на воду находит свое отражение и в кинетике релаксационного изменения I_R . Кинетика изменения интенсивности интегральной полосы КРС после прекращения воздействия ПМП на раствор также зависит от его концентрации (рис. 2). Само наличие подобных изменений интенсивности КРС свидетельствует о том, что изменения, происходящие в исследуемых растворах, которые эти спектры отражают, происходят во всем объеме вещества. А характер спектральных зависимостей $I_R(C)$ объясняет, каков механизм релаксационных процессов, происходящих в изучаемом веществе, и как эти процессы зависят от концентрации водных растворов.

При малых концентрациях сразу после снятия внешнего ПМП происходит уменьшение интегральной интенсивности полосы КРС, что свидетельствует об уменьшении числа Н-связей в растворе, т. е. о его деструкции. С увеличением концентрации характер кривых остается прежним, но при этом увеличивается время, в течение которого происходит деструкция раствора. При $C=10^{-3}$ моль/л процесс деструкции занимает около 80 мин. А при $C=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л никаких изменений интенсивности интегральной полосы КРС вообще не происходит.

Из рис. 2 видно, что изменения I_i незначительны для всех исследуемых концентраций водного раствора глицилтриптофана. Этот факт свидетельствует о том, что в водных растворах после прекращения воздействия ПМП происходят очень незначительные изменения ближайшего окружения молекул примеси.

Таким образом, влияние внешних магнитных полей на водные растворы глицилтриптофана во многом определяется концентрацией растворенного вещества, а величина наблюдаемых изменений интенсивностей КРС и люминесценции зависит от соотношения между ориентирующими и деструктурирующими воздействиями введенной примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. D'Arrigo G., Maisano G., Mallamace F. et al.//J. Chem. Phys. 1981. 75(9). P. 4264.
2. Shivaglal M. C., Singh Surjit//J. Mol. Liq. 1990. 46, Spec. issue. P. 297.
3. Ricci M. A., Signorolli G., Mazzacurati//J. Phys. 1990. 2. P. 183.
4. Walrafen G. E., Fisher M. R., Hokmabadi M. S., Yang W. H.//J. Chem. Phys. 1986. 85, N 12. P. 6970.
5. Walrafen G. E.//J. Chem. Phys. 1967. 47, N 1. P. 114.
6. Классен В. И. Омагничивание воды. М., 1982.

Поступила в редакцию
18.04.94