

выборки N . Для разных значений плотности вероятности $W(x)$ интервал Δx_{opt} — разный, а относительная ошибка δ_{min} увеличивается с уменьшением $W(x)$.

В заключение отметим, что при экспериментальной оценке спектральных плотностей $G(\omega)$, т. е. при построении спектрограмм, ситуация сходна, а аналогом длины Δx является величина спектрального окна $\Delta\omega$. Следовательно, задача оптимального выбора окна $\Delta\omega_{\text{opt}}$ решается тем же путем. Формулы (1), (2) при замене $W(x)$ на $G(\omega)$, N на T (длительность интервала наблюдения) и Δx на $\Delta\omega$ являются решением задачи оптимального выбора спектральных окон $\Delta\omega_{\text{opt}}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Арлей Н., Бух К. Введение в теорию вероятности и математическую статистику. М., 1951.
2. Бендат Дж., Пирсол А. Прикладной анализ случайных данных. М., 1989.
3. Тихонов В. И. Статистическая радиотехника. М., 1986.

Поступила в редакцию
14.12.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 4

ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

УДК 532.74; 535.37

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИЦИЛТРИПТОФАНА

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

(кафедра общей физики)

Показано, что наблюдаемые изменения интенсивности комбинационного рассеяния света и люминесценции при изменении температуры водных растворов глицилтриптофана зависят от предыстории раствора. При изменении температуры происходит деструкция раствора, при этом для установления новой равновесной структуры при фиксированной температуре требуется более 14 часов.

В последнее время появился ряд научных публикаций, посвященных изучению температурных зависимостей оптических спектров воды. Особый интерес представляют работы по изучению температурных изменений спектров комбинационного рассеяния света (КРС) воды и водных растворов. Так, в работах [1, 2] проводится анализ зависимости формы линии КРС от температуры. В работах [3, 4] обсуждается зависимость интенсивности КРС от температуры и делается вывод о сохранении динамического равновесия свободных и участвующих в образовании Н-связей ОН-групп в изучаемых интервалах температур. Это подтверждается данными, изложенными в [5], где установлено существование изобестических точек, для которых интенсивность КРС не зависит от температуры. В работе [6] с использованием формализма поляризуемости связей в изолированных молекулах моделируются различные структуры жидкой воды, а в [7] сложная структура спектра КРС связывается со структурными особенностями воды на основе применения дуэструктурной модели воды.

Однако до сих пор не существует единой интерпретации полученных разными авторами результатов.

Цель настоящей работы состоит в установлении связи между структурными изменениями растворов и изменениями интенсивности КРС и люминесценции при температурном воздействии на водные растворы глицилтриптофана.

При проведении экспериментов регистрировались температурные зависимости люминесценции и КРС, что позволяло судить как об изменениях ближайшего окружения молекул растворенного вещества, так и о перестройках, происходящих во всем объеме изучаемого раствора. Для определения изменения структуры H_2O вблизи молекул растворенного вещества в воду вводился глицилтриптофан, молекулы которого способны образовывать достаточно прочные Н-связи с молекулами воды. При изменении окружения у люминесцирующих молекул глицилтриптофана они оказываются в другом локальном поле, что приводит к изменению их энергетических характеристик. Поэтому изменения ближайшего окружения молекул глицилтриптофана, которые могут происходить при структурных перестройках в воде, возможно регистрировать по его спектрам люминесценции.

Перестройка структуры воды определяется изменением сетки Н-связей. При этом число Н-связей может меняться, что можно регистрировать по интенсивности линий КРС, соответствующих связанным и несвязанным ОН-колебаниям [4, 6]. Таким образом, изменения интенсивности линий КРС отражают изменения структуры во всем объеме рассматриваемого вещества. В обычных условиях полосы, соответствующие свободным и связанным ОН-колебаниям, не разрешаются, но имеют разную интенсивность (полосы связанных колебаний интенсивнее). В данной работе регистрировалась интегральная интенсивность КРС, по изменениям которой можно судить о наличии изменений интенсивностей составляющих ее полос.

Если исходить из предположения, высказанного в [8], о существовании связи между структурными изменениями растворов и изменениями интенсивностей КРС и люминесценции при внешнем воздействии на растворы, то следует ожидать влияния структурных перестроек и на ход температурных зависимостей КРС и люминесценции. Такое влияние будет заметным при условии, что скорость изменения температуры превышает скорость релаксационных процессов в растворах.

В настоящей работе исследовались растворы глицилтриптофана в дистиллированной воде (концентрации $C=5 \cdot 10^{-4}$ моль/л), температура которых менялась в диапазоне от $0^\circ C$ до $90^\circ C$ с постоянной скоростью 1 град/мин. Раствор наливался в две одинаковые кварцевые кюветы, размерами $10 \times 10 \times 40$ мм. Для исключения воздействия на водный раствор поля световой волны при естественном освещении вне камеры спектрофлуориметра обе кюветы помещались в светонепроницаемые футляры. Вещество в одной кювете не подвергалось температурному воздействию (контрольная кювета). Изменения спектров люминесценции и КРС для контрольной кюветы не превышали погрешностей измерений, составляющих $\pm 2\%$. При проведении экспериментов строго соблюдалась технология приготовления исследуемых растворов, поскольку предварительными опытами установлено, что величина наблюдаемых эффектов зависит от качества приготовления и времени, прошедшего после приготовления дистиллированной воды, используемой в растворах, что неудивительно для такой сложной системы со множеством степеней свободы, как вода. В проведенных экспериментах интенсивности люминесценции $I_l(T)$ и КРС $I_R(T)$ воспроизводятся с точностью $\pm 3\%$.

Рабочая кювета помещалась в термостатическую камеру, температура в которой изменялась во всех экспериментах с постоянной скоростью с помощью термостата «У-1», с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$, а регистрация люминесценции и КРС проводилась на спектрофлуориметре Hitachi-MPF-4. Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью ультрафиолетового излучения с частотой $\nu=35\,700\text{ см}^{-1}$, а максимум спектра люминесценции регистрировался на частоте $\nu=28\,580\text{ см}^{-1}$. Для возбуждения КРС использовалось излучение с частотой $\nu=26\,300\text{ см}^{-1}$, при этом максимум низкочастотной полосы КРС регистрировался на частоте $\nu=22\,900\text{ см}^{-1}$.

Интегральная интенсивность люминесценции I_l при повышении температуры раствора от 0°C до 90°C монотонно уменьшалась (рис. 1, а, кривая 1), а при последующем охлаждении от 90°C до 18°C

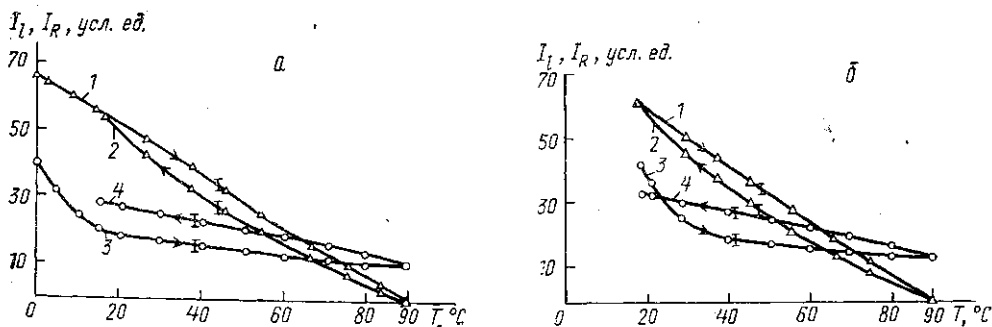


Рис. 1. Температурные зависимости интенсивностей люминесценции I_l (1, 2) и КРС I_R (3, 4) водных растворов глицилтриптофана в диапазоне от 0°C до 90°C (а) и от 18°C до 90°C (б): при нагревании (1 и 3) и охлаждении (2 и 4)

(кривая 2) возрастала. Ход кривых 1 и 2 нельзя объяснить только температурным тушением люминесценции глицилтриптофана, поскольку значения I_l , соответствующие охлаждению, всегда ниже интенсивности I_l при нагревании. Это свидетельствует о том, что на ход температурной зависимости $I_l(T)$ существенное влияние оказывают перестройки в ближайшем окружении молекул глицилтриптофана.

Изменение значения интегральных интенсивностей КРС (I_R) при нагревании раствора (кривая 3) носит более сложный характер. В течение первых 20 мин, при повышении температуры от 0°C до 20°C , происходит резкое падение интенсивности I_R , после чего ход процесса резко замедляется, но I_R продолжает плавно уменьшаться. Такое поведение интенсивности КРС показывает, что при повышении температуры деструкция раствора во всем объеме вещества происходит достаточно быстро и в основном завершается в первые 20 мин. При дальнейшем нагревании раствора его интенсивность продолжает изменяться, но в гораздо меньшей степени. Как и в случае люминесценции, значения I_R , соответствующие одному и тому же значению T , не совпадают. Однако в отличие от интенсивности люминесценции значения I_R при охлаждении всегда оказываются больше, чем при нагреве.

Различие значений интенсивностей люминесценции и интегральных интенсивностей КРС при нагревании и охлаждении образца свидетельствует о том, что структура всего объема раствора и ближайшего окружения молекул глицилтриптофана зависит от предыстории образца. Из рис. 1, а видно, что восстановление первоначальной струк-

туры при охлаждении происходит быстрее во всем объеме раствора, чем в ближайшем окружении глицилтриптофана.

Для определения влияния начальных условий на ход температурных зависимостей I_l и I_R раствор глицилтриптофана той же концентрации нагревался до той же температуры, но начиная с температуры $T=18^\circ\text{C}$ (рис. 1, б). Зависимости I_l и I_R , представленные на рис. 1, а, б, идентичны. При этом время, в течение которого значение I_R резко уменьшается, остается равным ~ 20 мин. Тот факт, что ход температурной зависимости I_R практически не зависит от начальной температуры раствора, свидетельствует о существовании характерного времени (около 20 мин), необходимого для основного разрушения первоначальной равновесной структуры раствора.

Зависимость интенсивностей I_l и I_R от предистории раствора особенно ярко проявилась в следующем эксперименте (рис. 2). Сначала

раствор быстро охлаждался от комнатной температуры (14°C) до 0°C . При этом значения интенсивности при 0°C (I_{l0} и I_{R0}) оказались меньше соответствующих значений интенсивности при 14°C (I_{l1} и I_{R1}). При последующем медленном нагревании раствора до первоначальной температуры ($T=14^\circ\text{C}$) наблюдалось дальнейшее падение интенсивностей I_l и I_R . Соответствующие этому процессу кривые 1 и 2 на рис. 2 свидетельствуют о том, что происходила быстрая деструкция раствора как во всем объеме, так и в ближайшем окружении молекул растворенного вещества. Затем нагревание прекращалось и раствор выдерживался при $T=14^\circ\text{C}$ в течение времени t , сравнимого со временем релаксации по данным работы [8] ($t=14$ ч). За

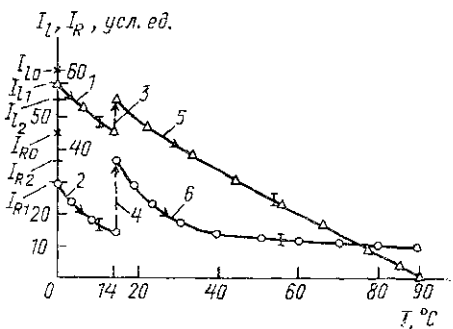


Рис. 2. Влияние предистории образца на температурные зависимости интенсивности люминесценции I_l (1, 3, 5) и КРС I_R (2, 4, 6) водных растворов глицилтриптофана: I_{l0} , I_{R0} — начальные значения при $T=0^\circ\text{C}$; I_{l1} , I_{R1} — при $T=14^\circ\text{C}$; кривые 1 и 2 — нагревание от 0°C до 14°C ; 3 и 4 — выдерживание при $T=14^\circ\text{C}$; I_{l2} , I_{R2} — после выдерживания при $T=14^\circ\text{C}$; кривые 5 и 6 — нагревание от 14°C до 90°C

это время значительно восстанавливалась структура вещества, о чем свидетельствует увеличение интенсивностей люминесценции и КРС (кривые 3, 4). Однако значения I_{l2} и I_{R2} оказались несколько меньше первоначальных (I_{l0} и I_{R0}), из чего следует, что для полного восстановления структуры раствора требуется более 14 ч. Кривые, соответствующие процессам нагревания раствора от 0°C и 14°C и от 14°C до 90°C , носят такой же характер, что и кривые, представленные на рис. 1. Это означает, что характер деструкции раствора, происходящей при его нагревании, не зависит от начальной температуры.

Таким образом, особенности представленных зависимостей $I_l(T)$ и $I_R(T)$, связанные с предисторией раствора, свидетельствуют о том, что при изменении температуры в растворе происходят структурные перестройки, которые являются следствиями преобразований сетки Н-связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabisch B., Klose M. // Z. Phys. Chem. (DDR), 1985. 266, N 4. P. 687.
2. Mazzacurati V., Venezzi P. // J. Chem. Phys. 1987. 112, N 1. P. 147.

3. Walrafen G. E., Fisher M. R., Hokmabadi M. S., Yang W. H.//J. Chem. Phys. 1986. 85, N 12. P. 6970.
4. Shivaglal M. C., Singh Surjit//J. Mol. Liq. 1990. 46, Spec. issue. P. 297.
5. Walrafen G. E., Hokmabadi M. S., Yang W. H.//J. Chem. Phys. 1986. 85, N 11. P. 6964.
6. Ricci M. A., Signorolli G., Mazzacurati V.//J. Phys.: Condens. Matter. 1990. 2, Suppl. A—С. P. 183.
7. Габричидзе З. А.//Структура и роль воды в живом организме. Л., (изд. ЛГУ), 1966. С. 94.
8. Иваньян Л. И., Левшин Л. В., Рыжиков Б. Д.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1995. 36, № 1. С. 32.

Поступила в редакцию
04.08.94

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА, СЕР. 3, ФИЗИКА, АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 4

УДК 621.378.325

ДИНАМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ ОТРАЖЕНИИ ВОЛНОВЫХ ПУЧКОВ СЛОЖНОГО ПРОФИЛЯ ОТ НЕЛИНЕЙНОГО СЛОЯ С ЗАДНИМ ЗЕРКАЛОМ

С. Д. Куницын, А. П. Сухоруков, В. А. Трофимов

(кафедра радиофизики)

Рассматривается неколлинеарное взаимодействие падающего и отраженного от зеркала пучков в нелинейном слое. Анализируются искажения траекторий центров тяжести пучков в зависимости от угла падения и начального профиля интенсивности. Выявлены условия возникновения и характер автоколебаний пучков в нелинейном слое.

Взаимодействие встречных световых пучков широко изучается на протяжении многих лет [1—3], так как оно применяется во многих лазерных системах и используется в задачах нелинейной оптики, таких, как обращение волнового фронта (ОВФ) (см., напр. [4]). Однако в подавляющем большинстве работ взаимодействие встречных волн рассматривалось в приближении их коллинеарного распространения. Взаимодействие пересекающихся волновых пучков в нелинейной среде приводит к искажению их траекторий. При самофокусировке пучки притягиваются друг к другу, а при дефокусировке — отталкиваются. Таким образом, после прохождения области взаимодействия направления пучков изменяются. Такую картину можно наблюдать как при попутном, так и при встречном распространении пучков. Особый интерес представляет случай, когда встречная волна идет не от внешнего источника, а образуется в результате отражения прямой волны от зеркала, расположенного в самой нелинейной среде или на ее задней границе. Зеркало создает обратную связь между падающим и отраженным пучками, что может приводить к более ярким нелинейным эффектам. Так, при определенных условиях падающий под углом на экран и отраженный пучки могут совпасть, и возможно установление режима осцилляций их траекторий [5—7].

Нелинейное взаимодействие пересекающихся пучков зависит от угла между ними. Этот угол определяет протяженность области взаимодействия и степень влияния распределенной нелинейной линзы, образуемой в среде падающим пучком, на отраженный и наоборот. Так как линзовые эффекты определяются профилем интенсивности пучков, то характер искажения траекторий и динамические эффекты, безуслов-