

УЛЬТРАНИЗКОЧАСТОТНЫЕ ОСЦИЛЛЯЦИИ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ

Н.Ф. Бункин^{1,2}

nbunkin@bmstu.ru

С.В. Башкин¹

bashkinsv@bmstu.ru

П.Н. Болоцкова^{1,2}

bolotskova@inbox.ru

С.В. Гудков^{2,3}

s_makariy@rambler.ru

В.А. Козлов^{1,2}

vkozlov@bmstu.ru

¹МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, Российская Федерация

²ИОФ РАН, Москва, Российская Федерация

³ННГУ, Нижний Новгород, Российская Федерация

Аннотация

Экспериментально по результатам фотолюминесцентной спектроскопии изучена люминесценция полимерной мембраны «Нафион» при ее набухании в изотонических водных растворах и бидистиллированной воде. Жидкие образцы предварительно обрабатывались электрическими импульсами длительностью 1 мкс и амплитудой 0,1 В с использованием антенны в виде плоского конденсатора; эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии проводились через 20 мин после обработки электрическими импульсами. Типичная зависимость интенсивности люминесценции от времени набухания мембраны представлена экспоненциально убывающей функцией. Характерное время затухания соответствующих функций и стационарный уровень интенсивности люминесценции мембраны зависят от частоты следования электрических импульсов. Полученные зависимости хорошо воспроизводятся. Однако при некоторых частотах следования импульсов зависимость интенсивности люминесценции является случайной функцией и воспроизводимость отсутствует. Предположено, что эти стохастические эффекты связаны с воздействием случайной внешней силы электромагнитной природы, действующей на полимерную мембрану в течение набухания. Источником этой случайной силы, по мнению авторов работы, являются низко-

Ключевые слова

Фотолюминесцентная спектроскопия, низкочастотный электромагнитный шум, изотонический раствор, клеточная мембрана, бабстонные кластеры

частотные пульсации нейтронных звезд или белых карликов. Эффект связывается с деполяризацией при рассеянии низкочастотного электромагнитного поля, обусловленного пульсациями нейтронных звезд. Эффект деполяризации возникает вследствие рассеяния на долгоживущих анизотропных кластерах из нанопузырьков, которые, в свою очередь, становятся анизотропными во внешнем поле плоского конденсатора. Деполяризованное рассеянное излучение вызывает стохастические осцилляции размотанных в объем жидкости полимерных волокон. В этом случае с учетом эффекта резонансного переноса энергии люминесценции от донора к акцептору люминесценция также должна приобретать стохастический характер

Поступила 20.07.2022

Принята 20.09.2022

© Автор(ы), 2023

Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки России (№ 075-15-2022-315) на организацию и развитие научно-исследовательского центра мирового уровня «Фотоника»

Введение. «Нафион» ($C_7HF_{13}O_5S \cdot C_2F_4$) — торговая марка сульфонируемого тетрафторэтилена. Его свойства обусловлены включением групп перфторвинилового эфира с концевыми сульфогруппами в основную цепь тетрафторэтилена (тефлона). Тефлон проявляет гидрофобные свойства, а сульфогруппы гидрофильны. При набухании в воде внутри мембраны формируются цилиндрические обратные мицеллы, которые представляют собой заполненные водой каналы диаметром 2...3 нм [1]. Свойства мембраны «Нафион» интенсивно изучаются в физике, химии и водородной энергетике [2–6]. Большинство методик, применяемых для исследования мембраны, ориентированы на изучение объемных свойств полимера. В то же время прилегающая к набухшей поверхности полимера вода также исследуется. Эксперименты, в которых мембрана «Нафион» погружается в водную суспензию коллоидных микросфер, описаны в [7–11]. Оказалось, что микросферы отталкиваются от мембраны на расстояние в несколько сотен микрон. Область, из которой эффективно вытесняются коллоидные микросферы, получила название «исключенная зона» (ИЗ). В соответствии с развитой в [11] моделью поверхность мембраны придает квазикристаллическую структуру в макроскопическом масштабе соседним слоям воды; в [11] этот эффект был назван образованием «четвертой фазы» воды.

Ширина ИЗ составляет около 300 мкм, что удивительно и не объясняется стандартными теориями физической химии. Некоторые физические механизмы, которые могут быть ответственны за формирование ИЗ, рас-

смотрены в [12]. Как было показано в [13], при набухании мембраны «Нафион» в воде полимерные волокна разматываются в объеме воды, но не отрываются полностью от поверхности мембраны, образуя жесткую щеткообразную структуру. Далее, согласно результатам экспериментов по двойному лучепреломлению ИЗ [14], размотанные полимерные волокна образуют структуру типа коллоидного кристалла, состоящего из одноименно заряженных цилиндрических стержней (формирование коллоидных кристаллов описано в [15]). Важно, что эффект разматывания зависит от содержания жидкого дейтерия [14]. Действительно, для обычной природной воды (содержание дейтерия 157 ± 1 ppm [16]) размер ИЗ составляет несколько сотен микрон, а для так называемой обедненной по дейтерию воды (ОДВ), где содержание дейтерия составляет менее 1 ppm, эффект разматывания отсутствует.

В последующих экспериментах [17] исследован способ разматывания полимерных волокон. Для этого использован метод ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Ячейка, содержащая пластину мембраны «Нафион» толщиной 175 мкм, имеет ширину 200 мкм. Расстояние между поверхностью мембраны и ячейкой окна составляло примерно 12 мкм, что намного меньше 300 мкм — удлинения размотанных волокон, которое имело бы место при отсутствии ограничений. В случае ячейки ограниченной ширины размотанные гидрофобные волокна упираются в окна ячейки, что вытесняет воду из протяженной полимерной области между поверхностью мембраны и окном ячейки. Вода вытесняется, и образуется воздушная полость. Учитывая, что мембрана «украшена» размотанными полимерными волокнами, заметна четкая аналогия между мембраной «Нафион» и клеточной мембраной. Действительно, строение каналов в объеме полимера сходно (условно) с липидным бислоем клеточной мембраны, а внешнее строение полимерных волокон — с гликокаликсом (внеклеточным матриксом) и эндотелиальным поверхностным слоем сосудистой ткани человека (см., например, [18]). Этот вопрос является чрезвычайно важным для физиологии [19].

Качественная аналогия между клеточной мембраной и мембраной «Нафион» (с учетом различия их масштабов) подтверждена в [20], где исследована роль размотанных волокон во взаимодействии аминокислот с поверхностью мембраны. Оказалось, что указанное взаимодействие приводит к эффектам тушения люминесценции. Впервые в [20] описаны различные динамические режимы фотолюминесценции при набухании мембраны «Нафион» в водных суспензиях аминокислот с различным содержанием дейтерия. Развивая аналогию между клеточной мембраной

и мембраной «Нафион», отметим наличие нескольких органических соединений, стимулирующих проницаемость различных ионов через катионные каналы клеточной мембраны.

В последнее время активно изучаются механизмы взаимодействия клеточных мембран с неионизирующим электромагнитным излучением [21–28]. Приведенные монографии и обзоры подтверждают эффективность лечения низкочастотными электромагнитными волнами. Отметим, что эти монографии написаны в основном врачами, использующими в медицинской практике низкочастотное электромагнитное воздействие. При этом физическая природа низкочастотного воздействия на живую ткань обычно не обсуждается. В рамках аналогии между клеточной мембраной и мембраной «Нафион» представляет интерес изучение особенностей взаимодействия мембраны с электромагнитным излучением: здесь ограничимся низкочастотным.

Эффекты от действия электромагнитного излучения проявляются на клеточном уровне; большинство экспериментов проведено для клеточных суспензий в изотонических растворах. Авторы работы также провели эксперименты по влиянию низкочастотного электромагнитного излучения на мембрану «Нафион», пропитанную в изотоническом растворе. Как показано в [29], характерное время набухания полимерной мембраны существенно отличается от такового для облученных/необлученных (эталонных) жидких образцов. Интервал времени между электромагнитной обработкой и наблюдением эффектов облучения составлял примерно 20 мин. Так, в [29] установлены эффекты, связанные с длительной релаксацией жидкостей после электромагнитного воздействия.

Настоящее исследование посвящено влиянию низкочастотного облучения на изотонические растворы. В частности, изучены обедненные по дейтерию изотонические растворы на водной основе. Работа существенно развивает результаты, полученные в [29].

Материалы. Исследованы пластины «Нафион» N117 (Sigma Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США) толщиной 175 мкм и площадью $1 \times 1 \text{ см}^2$. Пластины вымачивали в воде *Milli-Q* с удельным сопротивлением 4 МОм · см (измерения проводили через 1 ч после приготовления), изотоническом растворе NaCl (0,9 %, «Мосфарм», Московская обл., Россия) и растворе Рингера («Биосинтез», Пенза, Россия). Раствор Рингера состоял из NaCl (8,6 г/л), KCl (0,3 г/л) и $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,25 г/л), растворенных в воде. Содержание дейтерия в этих образцах $157 \pm 1 \text{ ppm}$. В некоторых случаях для ОДВ (содержание дейтерия $\leq 1 \text{ ppm}$, закупленной у Sigma Aldrich,

Сент-Луис, Миссури, США) использован химически чистый NaCl (Sigma Aldrich, Сент-Луис, Миссури, США). На ОДВ приготовлены образцы 0,9%-ных растворов NaCl.

Методы. *Обработка жидких образцов.* Для изучения эффектов электромагнитной обработки разработана экспериментальная установка (рис. 1, а), которая позволяла воздействовать на жидкие образцы электрическими импульсами (рис. 1, б) положительной/отрицательной полярности с частотой повторения 5...500 кГц и возможностью изменения амплитуды импульсов; длительность импульса 1 мкс.

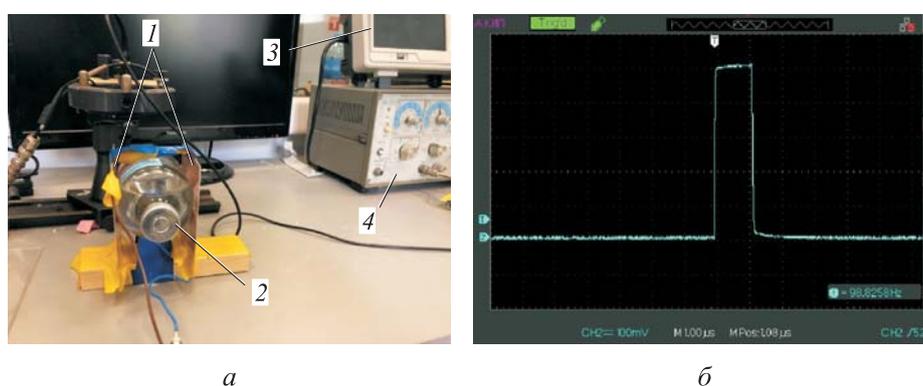


Рис. 1. Экспериментальная установка для облучения тестовой жидкости (изотонический раствор) в плоском конденсаторе (а) и форма электрического импульса (б), подаваемого на пластины конденсатора:
1 — плоский конденсатор; 2 — образец; 3 — осциллограф; 4 — генератор

В экспериментах использован генератор импульсов Г5-63 (Россия) и осциллограф АК ИП 4115/3А (Россия). Установка предназначена для облучения образцов неинвазивным (бесконтактным) методом (см. рис. 1, а). Образцы исследуемой жидкости помещали в стеклянную кювету объемом 200 мл. Образец размещали в планарном конденсаторе; площадь электродов 100 см^2 , расстояние между электродами 5 см, т. е. емкость такого конденсатора 1,77 пФ. Представленные ниже результаты относятся к амплитуде импульса 100 мВ (см. рис. 1, б). Образцы жидкости подвергались воздействию электрических импульсов в течение 20 мин (время обработки). После облучения обработанная жидкость заливалась в кювету для исследования фотолюминесценции. Интервал между окончанием облучения и началом люминесцентного эксперимента составлял примерно 20 мин. Принято полагать, что характерное время релаксации в воде и водных растворах ограничено временем жизни водородной связи, составляющим око-

ло пикосекунды (см., например, [30]). Таким образом, все связанные с электромагнитным воздействием эффекты не должны проявляться через 20 мин после облучения (обработки электрическими импульсами).

Исследование фотолюминесценции. Кратко опишем экспериментальный протокол [13, 14, 29]. Методика эксперимента основана на возбуждении фотолюминесценции с поверхности мембраны «Нафион» путем накачки в УФ-диапазоне. Для возбуждения люминесценции необходимо облучить вещество в пределах одной полосы поглощения полимера. Сделаем несколько замечаний по этому вопросу. Центр одного из максимумов абсорбции как сухой, так и набухшей в воде мембраны «Нафион» приходится на длину волны 270 нм [31]. В этом спектральном диапазоне (см., например, [32]) вода не поглощает. В качестве дополнительного подтверждения отметим, что при взаимодействии оптического излучения с веществом и облучении сложной молекулярной системы в пределах полосы поглощения квантовые переходы стимулируются на более длинных волнах, т. е. должна возникать фотолюминесценция. В экспериментах по фотолюминесценции использовано излучение с длиной волны 369 нм, соответствующей длинноволновой области полосы поглощения. В параллельных экспериментах [13] установлено, что концевые сульфогруппы HSO_3 служат центрами люминесценции мембраны «Нафион» при УФ-облучении.

Согласно результатам экспериментов с раствором мембраны «Нафион» в изопропанолу [13], интенсивность люминесценции линейно возрастает с увеличением концентрации мембраны «Нафион» в растворе. Интенсивность люминесценции можно аппроксимировать формулой [13]:

$$I = A + kI_{pump}\sigma_{lum}N_{Naf}V, \quad (1)$$

где N_{Naf} — объемная плотность центров люминесценции, т. е. концевых сульфогрупп HSO_3 ; $A = 20 \dots 270$ отн. ед. — спектральная плотность шума мини-спектрометра и рассеянной засветки; k — коэффициент передачи установки; I_{pump} — интенсивность накачки; σ_{lum} — сечение люминесценции (спектральный максимум σ_{lum} соответствует $\lambda = 460$ нм); V — объем люминесценции. Поскольку сульфогруппы присоединены к полимерным цепям, плотность N_{Naf} можно связать с объемной плотностью частиц мембраны «Нафион». Линейная зависимость интенсивности люминесценции $I(N_{Naf})$ реализуется при $\sigma_{lum} = \text{const}$.

Для проведения экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии собрана фотолюминесцентная спектроскопическая установка (рис. 2) в геометрии скользящего падения [13].

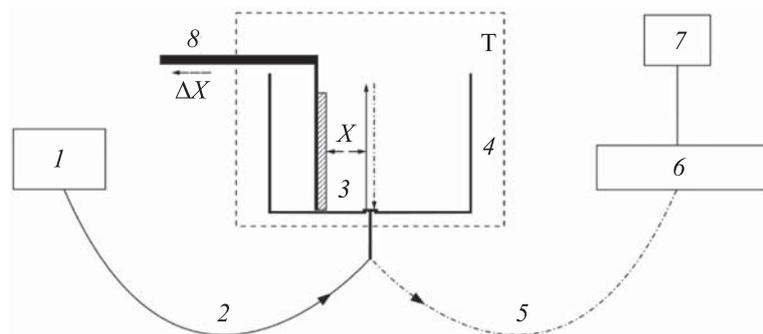


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для спектроскопии лазерной люминесценции:

- Т — термостат; 1 — лазерный диод; 2 — многомодовый кварцевый световод;
 3 — пластина мембраны «Нафион»; 4 — кювета; 5 — приемное кварцевое волокно;
 6 — мини-спектрометр ФСД-8; 7 — компьютер;
 8 — шаговый двигатель

Зондирующее излучение лазерного диода непрерывного действия 1 (оптическая накачка) на длине волны $\lambda = 369$ нм вводилось в многомодовый кварцевый световод 2 диаметром 100 мкм с числовой апертурой $NA = n \sin \alpha = 0,3$, где $n = 1$ — показатель преломления в воздухе; α — угол расходимости пучка на выходе световода в воздухе. Волокно закреплено в отверстии в центре дна цилиндрической кюветы из тефлона; направление луча накачки задавало оптическую ось экспериментальной установки. Ячейка термостабилизирована при комнатной температуре (23 °С) с точностью $\pm 0,1$ °С и заполнена исследуемым жидким образцом. Исследовано набухание квадратной пластины мембраны «Нафион» со стороной $h = 10$ мм и толщиной $d = 175$ мкм. Пластина закреплена параллельно оптической оси, т. е. эксперименты проведены при скользящем падении. Вертикальные края пластин жестко закреплены двумя вертикальными зажимами, параллельными оптической оси, т. е. опыты проведены при скользящем падении, никаких дополнительных средств для фиксации пластины не применялось. Размер зажимов намного меньше ширины пластины, для центральной области пластины в вертикальном направлении (область подвергалась УФ-накачке) реализовывалось приближение свободных граничных условий. Кроме того, в процессе набухания толщина пластины может увеличиваться. Жесткая фиксация пластины позволяла контролировать ее пространственное положение, сводя к минимуму влияние изменения толщины.

В начале эксперимента в пустой кювете фиксировали сухую (безводную) пластину мембраны «Нафион», пластину можно было перемещать

по горизонтали шаговым двигателем, тем самым изменяя ее положение относительно оптической оси. При этом добивались максимума сигнала люминесценции, такое положение пластины относительно оптической оси полагается оптимальным. При заливке жидкого образца в кювету первоначально гидрофобная пластина изгибалась вдоль оптической оси. Однако такой изгиб приводил лишь к эффективному смещению границы пластина-вода (смещение составило около 1 мм), при этом изменялся угол падения излучения накачки. Для восстановления оптимального положения пластины относительно оптической оси проводилась дополнительная регулировка с использованием шагового двигателя. Излучение люминесценции отражалось внутренней поверхностью кюветы (мембрана «Нафион» прозрачная в видимом диапазоне) и собиралось вдоль ее оптической оси. Это привело к значительному увеличению интенсивности люминесценции. Сигнал люминесценции принимался кварцевым волокном, закрепляемым в центре кюветы, и передавался на мини-спектрометр ФСД-8 (Россия). Экспериментальные данные поступали на компьютер (см. рис. 2). В эксперименте исследовали временную динамику интенсивности люминесценции в ее спектральном максимуме (460 нм) в зависимости от времени вымачивания пластины в исследуемой жидкости. Начало отсчета времени вымачивания соответствовало моменту заливки жидкой пробы в кювету.

Экспериментальные результаты. Типичные зависимости $I(t)$ в спектральном максимуме (460 нм) от времени набухания t в воде *Milli-Q*, изотонических растворах NaCl и Рингера приведены на рис. 3. Для определенности показаны зависимости для частоты следования импульсов 60 Гц и эталонные кривые для необработанных (эталонных) образцов. Экспериментальные точки соответствуют усреднению по пяти последовательным измерениям. На всех зависимостях указаны доверительные интервалы. Полученные зависимости хорошо аппроксимируются одной экспоненциальной функцией с характерным временем затухания τ . Соответствующие формулы указаны на вставках и выделены различными цветами. Эталонные зависимости описываются примерно одинаковыми показателями степени:

- для воды $Y = 14366 + 47655 \exp(-t / 14)$;
- для раствора NaCl $Y = 13239 + 45548 \exp(-t / 14)$;
- для раствора Рингера $Y = 18937 + 48400 \exp(-t / 13)$,

т. е. ионные добавки практически не влияют на динамику набухания пластины. В таком случае интенсивность люминесценции во всех обработанных образцах ниже, чем в контрольных. Отметим, что при некоторых

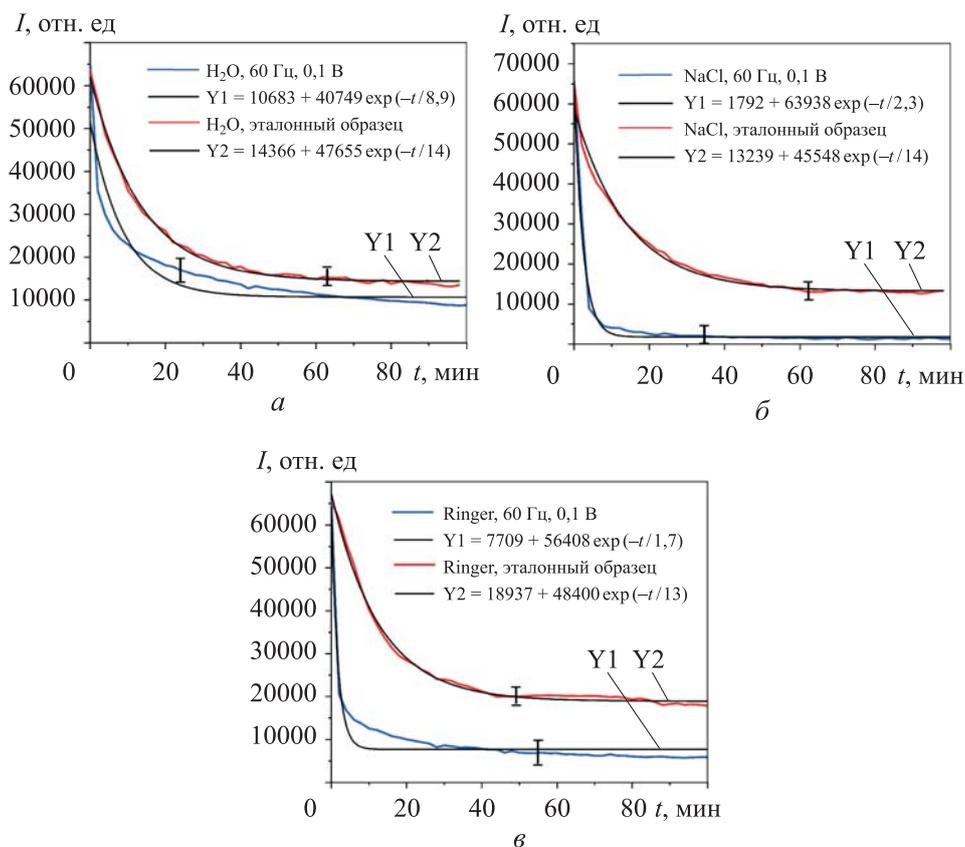


Рис. 3. Зависимости интенсивности люминесценции в спектральном максимуме от времени вымачивания полимерной мембраны для жидких образцов, обработанных электрическими импульсами амплитудой 100 мВ с частотой следования 60 Гц:

необработанные (эталонные) образцы показаны линией красного цвета;

a — вода *Milli-Q*; *б* — раствор NaCl; *в* — раствор Рингера

значениях частоты следования импульсов ситуация меняется — интенсивность люминесценции в обработанных образцах может превышать эталонную зависимость или с хорошей точностью совпадать с ней. Основная особенность полученных результатов: зависимость интенсивности люминесценции в спектральном максимуме после обработки описывается одной экспоненциальной функцией, а полученные результаты обладают достаточно хорошей воспроизводимостью. Аналогичные результаты (на других частотах) представлены в [31], поэтому здесь подробно останавливаться на этом не будем.

Экспоненциальная зависимость интенсивности люминесценции от времени набухания означает, что сечение люминесценции σ_{lum} постоянно.

Действительно, если предположить, что объемная плотность N_{Naf} центров люминесценции (в рассматриваемом случае сульфогрупп) в общем случае выполняется (1), т. е. значение N_{Naf} на поверхности мембраны при набухании уменьшается (молекулы жидкости проникают в приповерхностный слой полимера), то можно записать:

$$\frac{dN_{naf}}{dt} = -\frac{N_{naf}}{\tau}, \quad (2)$$

где τ — характерное время набухания. Таким образом,

$$N_{Naf} = N_{Naf0} \exp(-t / \tau). \quad (3)$$

Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна объемной плотности центров люминесценции (см. (1)), она должна экспоненциально затухать со временем набухания t .

Обработка жидких образцов электрическими импульсами не приводит к существенным изменениям кинетики набухания полимерной мембраны: после обработки сохраняется экспоненциальный характер $I(t)$. Однако оказалось, что добавление некоторых органических соединений в исследуемые жидкие образцы может привести к нарушению экспоненциального поведения $I(t)$ и для этого не требуется обработка жидких образцов электрическими импульсами.

Зависимости интенсивности люминесценции $I(t)$ в спектральном максимуме для значений частоты следования импульсов 400 и 440 Гц приведены на рис. 4. В отличие от зависимостей на рис. 4, зависимо-

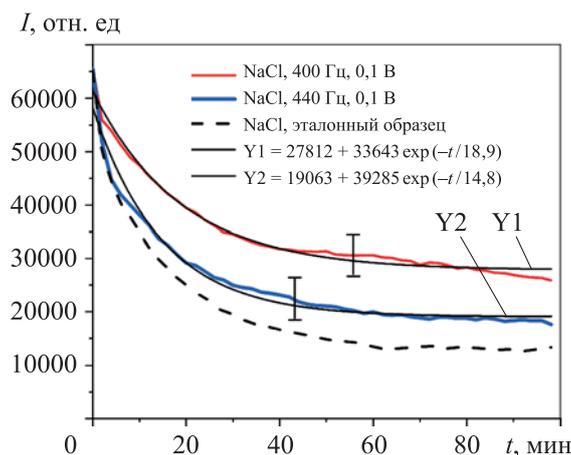


Рис. 4. Зависимость интенсивности люминесценции в спектральном максимуме от времени вымачивания полимерной мембраны для жидких образцов, обработанных электрическими импульсами амплитудой 100 мВ со значениями частоты следования 400 и 440 Гц

сти на рис. 5 достаточно близки к эталонным и описываются затухающими экспоненциальными функциями, которые хорошо воспроизводятся.

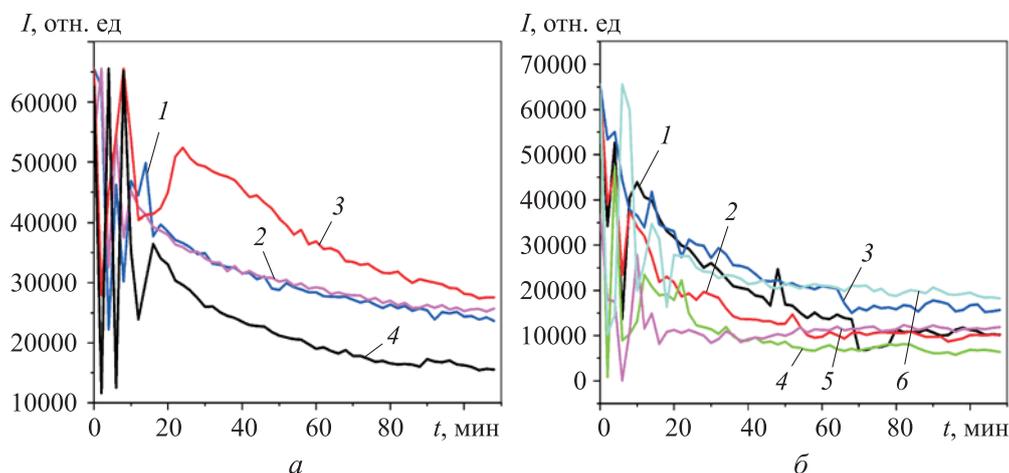


Рис. 5. Зависимости интенсивности люминесценции мембраны «Нафион» в изотоническом растворе NaCl (1), предварительно подвергнутом электромагнитной обработке при частоте следования импульсов 417 Гц, от времени:

a — $\tau = 150$ мин (2), 48 (3), 96 ч (4) (коэффициент ранговой корреляции между кривыми 1–2 $R = 0,945$, 1–3 $R = 0,553$, 1–4 $R = 0,362$); *б* — $\tau = 150$ мин (2), 23,5 (3), 27,5 (4), 52,5 (5), 77 ч (6) (коэффициент ранговой корреляции между кривыми 1–2 $R = 0,926$, 1–3 $R = 0,902$, 1–4 $R = 0,820$, 1–5 $R = 0,579$, 1–6 $R = 0,455$)

Однако существует несколько значений частоты следования импульсов, при которых обработка электрическими импульсами приводит к нерегулярному поведению $I(t)$ во времени. В экспериментах обнаружены следующие специфические частоты: 82,5, 174 и 417 Гц. Значения этих частот подчиняются примерному соотношению 1:2:5. Возможно, существуют еще какие-то особые частоты, просто они пока не определены. Не известен также физический механизм, стоящий за этими частотами. Здесь и далее для определенности ограничимся значением частоты следования импульсов 417 Гц и рассмотрением изотонического раствора NaCl. Зависимости для нескольких последовательных экспериментов, проведенных с интервалом в две недели в разных лабораториях, показаны на рис. 5. Расстояние между лабораториями составляет примерно 20 км интервалы между началом измерений для каждого эксперимента обозначены τ . Очевидно, что хорошей воспроизводимости от измерения к измерению нет, поэтому доверительные интервалы на графиках не по-

казаны. Приведены результаты расчетов коэффициента ранговой корреляции Пирсона R между графиками.

Результаты спектрально-корреляционной обработки экспериментальных кривых на рис. 5, приведены на рис. 6–8. Зависимости $A(f)$, представляющие собой преобразование Фурье $I(t)$ на рис. 5, б, для различных значений τ приведены на рис. 6; зависимости получены с использованием вейвлет-преобразования Морле [33]. В рассматриваемом случае вейвлет Морле задается формулой

$$\psi(t) = A(f) \exp(-t^2 / 2) \cos(5t).$$

Здесь $A(f)$ — спектральная амплитуда на частоте f . На всех кривых имеется спектральный максимум на частоте примерно $4 \cdot 10^{-4}$ Гц; также на частоте $f \rightarrow 0$ зависимость $A(f)$ расходится, что связано со спецификой вейвлет-преобразований с использованием вейвлета Морле на сверхнизких частотах [33], т. е. с ростом функции зависимостью $A(f)$ на низких частотах можно пренебречь. При дальнейшем анализе из зависимостей $A(f)$ был выделен участок с изолированным спектральным максимумом, для которого найдена спектральная плотность $A^2(f)$, аппроксимированная Лоренцианом

$$L(f) = A + \frac{B}{\pi} \frac{1 / \tau_{corr}}{4(f - f_0)^2 + (1 / \tau_{corr})^2}, \quad (4)$$

где A, B — константы; τ_{corr} — время корреляции случайного процесса с лоренцевой спектральной линией; f_0 — центральная (резонансная) частота; ширина лоренцева контура $\Delta f \sim (\tau_{corr})^{-1}$ [34]. Зависимость $A^2(f)$ для кривой $A(f)$, показанной на рис. 6, для $\tau = 52,5$ ч представлена на рис. 7. Зависимости коэффициента ранговой корреляции Пирсона R от времени τ приведены на рис. 8. Подробное описание методов расчета коэффициента ранговой корреляции Пирсона дано в [35]. В рассматриваемом случае коэффициент корреляции Пирсона применительно к выборке описывается формулой

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}}. \quad (5)$$

Здесь n — размер выборки; x_i, y_i — отдельные точки выборки; $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ — выборочное среднее; аналогично для \bar{y} . В (5) набор значений x_i соответствует первому измерению $I(t)$ на рис. 6 (1), а набор значений y_i — измерению $I(t)$ через некоторое время τ . Как следует из (5), $R(\tau = 0) = 1$.

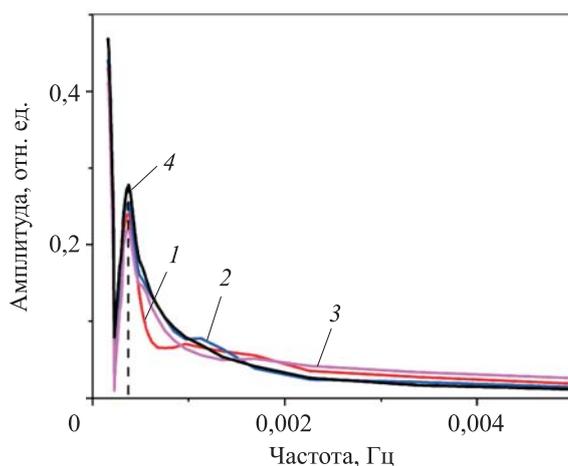


Рис. 6. Результаты преобразования Фурье для зависимостей $I(t)$, представленных на рис. 5, б (штриховой линией показана центральная частота спектрального максимума) для раствора NaCl (1) при $\tau = 150$ мин (2), 27,5 (3), 52,5 ч (4)

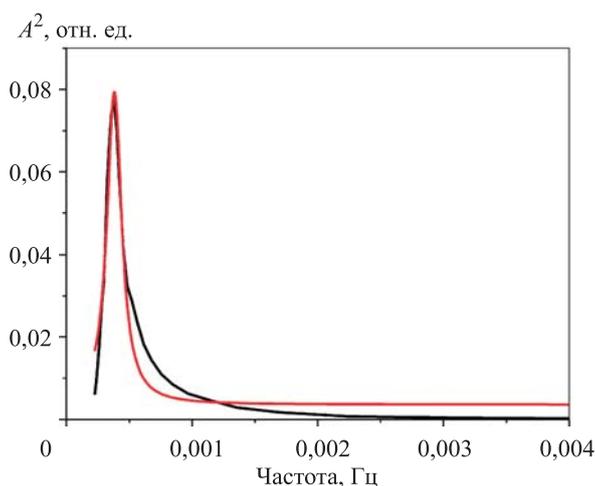


Рис. 7. Спектральная плотность $A^2(f)$ (—) для зависимости $A(f)$ при $\tau = 52,5$ ч, представленной на рис. 6 (зависимость аппроксимируется лоренцевым контуром, см. (4)),

$$Y = 0,004 + (3,374 \cdot 10^{-5}/\pi) \cdot 1,416 - 4/((f - 3,8 \cdot 10^{-4})^2 + (1,416 \cdot 10^{-4})^2)$$
 (—)

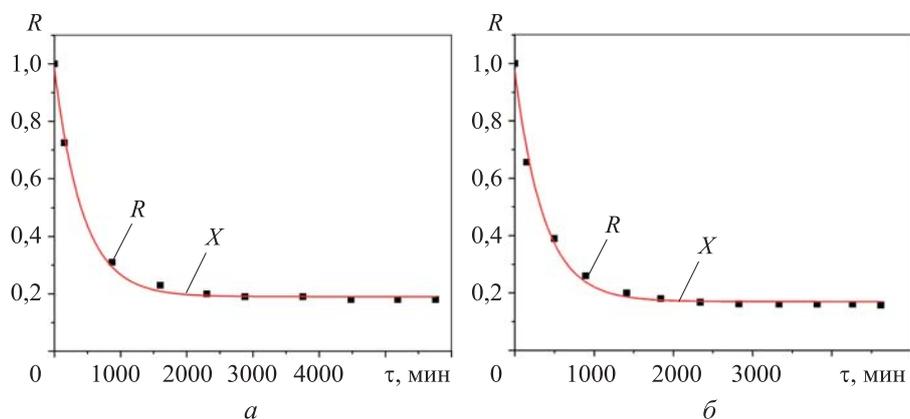


Рис. 8. Коэффициент ранговой корреляции Пирсона $R(\tau)$ для кривых, представленных на рис. 5, а (a , $Y = 0,19 + 0,8\exp(\tau/429)$) и б (b , $Y = 0,17 + 0,8\exp(\tau/363)$)

В некоторых экспериментах колбу с жидким образцом оборачивали алюминиевой фольгой толщиной 10 мкм, а образец обрабатывали электрическими импульсами частотой 417 Гц. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 9. В таком случае стохастического поведения не наблюдалось, а интенсивность люминесценции $I(t)$ с хорошей точностью совпадает с эталонной кривой. Это вполне ожидаемо: стохастичность отсутствует вследствие экранирования жидкой пробы.

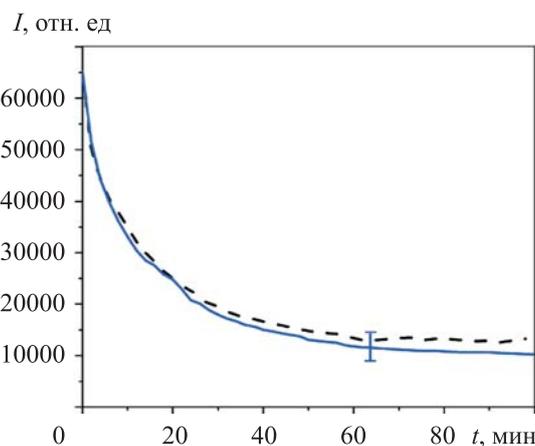


Рис. 9. Зависимость $I(t)$ после обработки импульсами с частотой следования 417 Гц для раствора NaCl для эталонного образца (---) и при оборачивании колбы алюминиевой фольгой (—)

Кроме того, в некоторых экспериментах фотолюминесцентную установку (см. рис. 2) закрывали экраном из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм для изучения люминесценции мембраны «Нафион», набухшей

в изотоническом растворе NaCl при воздействии электрических импульсов с частотой следования 417 Гц. Две кривые, полученные в процессе одного эксперимента (без экрана из фольги и с экраном), показаны на рис. 10. При экранировании установки стохастическое поведение отсутствует, а интенсивность люминесценции близка к эталонной кривой. Однако при снятии экрана снова появлялись стохастические скачки сигнала люминесценции. Такое поведение можно объяснить действием внешней случайной силы электромагнитной природы, проявляющейся в эксперименте по люминесцентной спектроскопии.

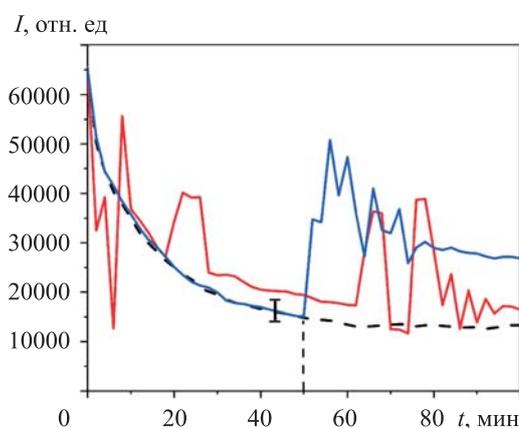


Рис. 10. Зависимость $I(t)$ после обработки импульсами с частотой следования 417 Гц для раствора NaCl (—), при наличии экрана из алюминиевой фольги толщиной 10 мкм (—) и без экрана (— —)

Как было отмечено выше, в процессе набухания полимерные волокна эффективно разматываются в объеме жидкости, но не отрываются полностью, т. е. образуется жесткая щеткообразная структура. Длина площади, занятой размотанными волокнами, составляет сотни микрон. Как показано в [16], эффект разматывания зависит от содержания дейтерия в жидком образце. Фактически этот эффект отсутствует в так называемой ОДВ (содержание дейтерия ≤ 1 ppm). Таким образом, необходимо провести эксперимент по люминесценции с жидким образцом на основе ОДВ. Интенсивность люминесценции в изотоническом растворе NaCl на основе ОДВ показана на рис. 11. Стохастических колебаний не наблюдается, т. е. интенсивность люминесценции с хорошей точностью совпадает с эталонной кривой.

Обсуждение результатов. Стохастическое поведение интенсивности $I(t)$, показанное на рис. 6, можно объяснить эффектами, связанными с внешним низкочастотным электромагнитным полем. Это следует из того,

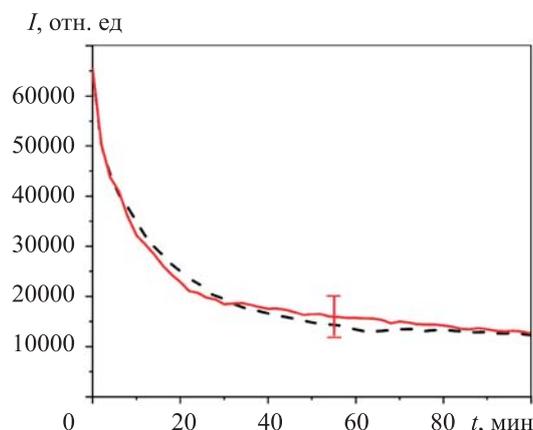


Рис. 11. Зависимость $I(t)$ в растворах NaCl (—) и NaCl на основе ОДВ (—), обработанном электрическими импульсами с частотой следования 417 Гц

что случайный характер $I(t)$ исчезает при экранировании экспериментальной установки алюминиевой фольгой (см. рис. 11), но вновь возникает при снятии экрана. Согласно кривым на рис. 7, центр спектральной плотности этой электромагнитной волны приходится на $f_0 = 3,8 \cdot 10^{-4}$ Гц, ширина спектральной линии на уровне полувысоты $\Delta f = 1,416 \cdot 10^{-4}$ Гц (см. рис. 7). Величина Δf согласуется с зависимостями коэффициента корреляции $R(\tau)$ (см. рис. 8): экспериментальные точки хорошо ложатся на убывающую экспоненциальную функцию $R(\tau) \sim \exp(-\tau / \tau_{corr})$. При этом не имеет значения, с какого момента времени начали измерения $I(t)$. Кроме того, полученные результаты не зависят от пространственного положения экспериментальной установки. Таким образом, по-видимому, имеет место стационарная и пространственно однородная внешняя электромагнитная волна. Согласно теореме Винера — Хинчина [34], зависимость $R(\tau) \sim \exp(-\tau / \tau_{corr})$ соответствует спектральной плотности случайного процесса, описываемого лоренцевым контуром ширины $\Delta f \sim (\tau_{corr})^{-1}$. Для случая, представленного на рис. 8, а: $\tau_{corr} = 25740$ с, а $\Delta f \approx 0,4 \cdot 10^{-4}$ Гц; для случая на рис. 8, б: $\tau_{corr} = 21780$ с, а $\Delta f \approx 0,5 \cdot 10^{-4}$ Гц. Таким образом, значения Δf , полученные на основании зависимостей рис. 8 и 9, одного порядка. До сих пор не ясно, почему такое стохастическое поведение проявляется только при определенных частотах обработки жидких образцов.

По мнению авторов, внешний источник электромагнитного излучения, вследствие которого возникают описанные эффекты, может быть связан с пульсациями удаленных космических объектов. В связи с этим

необходимо упомянуть работу [36], посвященную открытию явления, которое порождает гигантский выброс энергии с регулярным интервалом времени 18,18 мин. Это космическое явление не похоже ни на что, с чем ученые сталкивались раньше. Исследователи полагают, что источником вспышек является нейтронная звезда или белый карлик со сверхмощным магнитным полем. Этот объект, возможно, вращается, испуская излучение, которое становится очень ярким радиоисточником в течение 30...60 с. Сам объект находится на расстоянии около 4000 тыс. световых лет от Земли. Как показано в [36], этот объект может быть магнетаром с очень большим периодом и чрезвычайно сильным магнитным полем. Вероятно, этот объект эффективно преобразует магнитную энергию в радиоволны. Частоты радиоволн, излучаемых при вспышках продолжительностью 1 мин, лежат в диапазоне 80...220 МГц, это излучение линейно поляризовано.

Напомним, что эти вспышки происходят с частотой $1/18,18 \text{ мин}^{-1} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ Гц} \approx 2f_0$. Ввиду этого нельзя утверждать, что источник радиоволн, приводящий к стохастическому поведению $I(t)$, соответствует описанному в [36]. Очень важно, что такие источники действительно существуют. Поэтому без ограничения общности будем полагать, что имеем дело с импульсами линейно поляризованной электромагнитной волны частотой 100 МГц; частота следования этих импульсов $f_0 = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ Гц}$.

Покажем сначала, что в воде отсутствует поглощение электромагнитной волны на частоте $\omega = 100 \text{ МГц}$. Взаимодействие внешней электромагнитной волны со средой описывается комплексной диэлектрической проницаемостью $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$, где действительная часть ε' описывает «способность» среды поляризоваться внешним полем, а мнимая ε'' — потери энергии, связанные с поглощением излучения [37]. Для ε' и ε'' имеем

$$\varepsilon'(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} + \varepsilon_\infty; \quad (6)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)(\omega\tau)}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (7)$$

Здесь ε_s — статическая диэлектрическая проницаемость (для воды 81); ε_∞ — диэлектрическая проницаемость в оптическом диапазоне (для воды 1,77);

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^3}{kT} \quad (8)$$

— время вращательной диффузии молекул воды, η — динамическая вязкость (для воды $8,9 \cdot 10^{-4}$ Па·с), r — радиус молекулы (для воды $1,38 \text{ \AA}$). При нормальных условиях получаем $\tau \approx 8,27$ пс. Отсюда следует оценка $\omega\tau \approx 8,3 \cdot 10^{-4}$, т. е. $\varepsilon'' \ll \varepsilon' \approx \varepsilon_s$, и поглощением на этой частоте можно пренебречь.

Согласно данным на рис. 5, для возникновения стохастических колебаний необходимо, чтобы при набухании мембраны волокна полимера разматывались в объем жидкости. Напомним, что эксперименты по фотолюминесцентной спектроскопии начинаются примерно через 20 мин после окончания обработки жидкости электрическими импульсами. Ниже представлена качественная модель, описывающая возникновение стохастических колебаний с учетом эффектов длительной релаксации жидких образцов и разматывания полимерных волокон.

Как показано в [38, 39], если жидкость насыщена растворенным газом (например, атмосферным воздухом) и имеет ионную составляющую, то в ней самопроизвольно возникают газовые нанопузырьки. Эти нанопузырьки стабилизируются за счет адсорбции аниона на их внутренней (со стороны газовой фазы) поверхности. Такие нанопузырьки названы бабстонами (от *bubble, stabilized by ions*). При рассмотрении стабилизации нанопузырьков за счет ионной адсорбции необходимо учитывать, что отрицательно заряженные (за счет адсорбции анионов) газовые ядра всегда окружены сферически-симметричным диффузионным облаком противоионов (экранирование Дебая). При движении нанопузырьков в вязкой жидкости периферийные слои этого облака эффективно «размываются», а нанопузырьки заряжаются отрицательно. Действительно, при электрофорезе пузырьки движутся к аноду [40–42].

Нанопузырьки способны коагулировать друг с другом с образованием кластеров нанопузырьков микронных размеров. Нанопузырьки, двигаясь в вязких растворах электролитов, приобретают противоположные знаки [43], что приводит к их коагуляции за счет центральносимметричной кулоновской силы притяжения

$$F' = \frac{Qq}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s r^2}. \quad (9)$$

Здесь Q — заряд нанопузырька, который можно оценить по результатам экспериментов с динамическим светорассеянием и измерений ζ -потенциалов [38]; q — эффективный заряд центра, притягивающего нанопузырек в процессе коагуляции; r — радиус нанопузырькового кластера

(~ 1 мкм). Получаем $Q \sim 10^{-17}$ Кл, т. е. заряд нанопузырька составляет около сотни элементарных зарядов. Таким образом, получаем оценку $F' \sim 10^{-4}$ Н. Точного значения заряда q неизвестно; в (9) полагаем $q \sim -Q$. Однако, поскольку кластер представляет собой совокупность димеров, состоящих из частиц противоположного знака, заряд q следует рассчитывать как сумму членов знакопеременного ряда. Таким образом, $|q| \ll |Q|$, т. е. $F' \ll 10^{-4}$ Н. За счет взаимодействия (9) должен образоваться сферически-симметричный нанопузырьковый кластер. Экспериментальные исследования нанопузырьковых кластеров в водных растворах NaCl представлены в [44–46]; оказалось, что кластерная фаза проявляется в экспериментах при концентрациях ионов более 0,1 М.

Предположим, что однородное электрическое поле плоского конденсатора, используемого для обработки жидких образцов, имеет напряженность $E \sim 1$ В/м (напряжение составляло $\sim 0,1$ В). Таким образом, в плоском конденсаторе возникает сила $F = QE \sim 10^{-17}$ Н, которая накладывается на сферически-симметричную кулоновскую силу (9). Предполагая $F' \sim 10^{-14}$ Н, имеем $F/F' \sim 10^{-3}$, но это явно занижено. Предполагая $F' \approx F$, получаем, что генерируемая внутри плоского конденсатора сила F может нарушать сферическую симметрию нанопузырьковых кластеров, и кластер становится слегка анизотропным. Косвенно это подтвердилось в эксперименте с обработкой раствором NaCl на частоте 417 Гц; при этом использовался один (рис. 12, а) или два (рис. 12, б) плоских конденсатора, установленных перпендикулярно друг другу. Зависимость $I(t)$ представлена на рис. 12, в. Согласно зависимостям на рис. 12, в, при использовании одного плоского конденсатора интенсивность люминесценции ведет себя стохастически, а при обработке двумя взаимно перпендикулярными конденсаторами функция $I(t)$ регулярна и близка к эталонной.

Очевидно, что, когда имеем дело с двумя перпендикулярными конденсаторами, внешнее электрическое поле не имеет фиксированной оси, т. е. это поле не изменяет сферичность нанопузырькового кластера. При этом интенсивность люминесценции близка к эталонной, которая достаточно хорошо воспроизводится. Если обработка происходит в поле одного плоского конденсатора, то поведение $I(t)$ носит случайный характер. Таким образом, для эффекта памяти необходимо изменить геометрию кластера: кластер должен быть слегка анизотропным и анизотропные свойства должны сохраняться достаточно длительное время. Действительно, какие-либо физические механизмы релаксации анизотропного кластера к его сферической симметрии, по-видимому, отсутствуют.

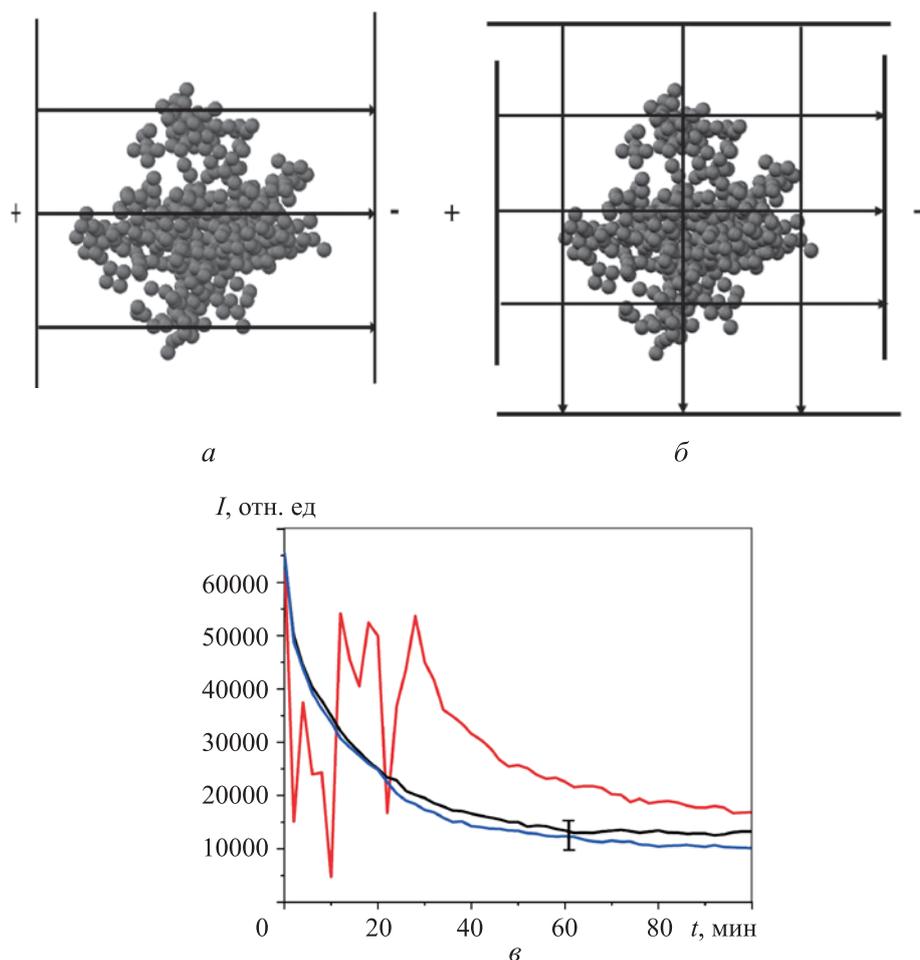


Рис. 12. Результаты обработки раствора NaCl при использовании одного (а) и двух (б) конденсаторов, эталонная зависимость $I(t)$ (—) и зависимости $I(t)$ при использовании одного (—) и двух (—) конденсаторов (в)

Представим, что внешнее линейно поляризованное излучение на частоте 100 МГц рассеивается нанопузырьковыми кластерами. Если кластеры сферически симметричны, то рассеянное излучение останется линейно поляризованным. Однако если кластеры анизотропны, то рассеянное излучение будет деполаризованным (см., например, [47]). В этом случае сечение рассеяния σ_{sca} будет очень мало, так как $\sigma_{sca} \sim \lambda^{1/4}$ [37], а $\lambda \sim 1$ м. Рассеянное излучение будет взаимодействовать с размотанными в объеме жидкости заряженными полимерными волокнами. Не известны масса и заряд этих волокон, поэтому здесь не приведены формулы, описывающие динамику этих волокон в поле падающей волны. Однако, согласно литературным данным, излучение на частотах этого диапазона используется

в медицинской практике (в частности, для лечения онкологических заболеваний), причем это излучение относится не только к электромагнитным волнам, но и к акустическим [48, 49]. На основании этих косвенных данных можно утверждать, что размотанные в объем жидкости полимерные волокна будут колебаться с частотой 100 МГц. В случае линейно поляризованного излучения эти колебания будут происходить в одной плоскости, а в случае деполаризованного излучения — в разных плоскостях.

Как следует из (1), если сечение люминесценции не меняется при набухании, то интенсивность люминесценции падает экспоненциально. Таким образом, стохастическое поведение можно объяснить случайными колебаниями σ_{lum} . Для качественного объяснения этого эффекта необходимо использовать модель безызлучательного переноса энергии от донора люминесценции к акцептору люминесценции [50]. Предположим, что на поверхности мембраны существует центр люминесценции, который назовем донором люминесценции. На некотором расстоянии R от донора существует другая частица (акцептор люминесценции), спектр поглощения которой совпадает со спектром поглощения донора. Тогда при определенном расстоянии R возможен процесс резонансной передачи энергии с донорного люминесцентного уровня на акцепторный. Электрон с акцепторного энергетического уровня переходит в основное состояние акцептора, что может сопровождаться испусканием фотона (люминесценцией), но возможен и безызлучательный переход. При этом люминесценция от донора гасится. Если рассматривать белковые мембраны, то донорами и акцепторами, как правило, являются одни и те же группы белков, но в случае акцепторов эти группы несколько изменены [50]. Поскольку в таком случае центрами люминесценции являются сульфогруппы, можно предположить, что акцептор — модифицированная сульфогруппа, не активная по отношению к люминесценции. Эффективность передачи энергии от донора к акцептору определяется как

$$S = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}. \quad (10)$$

Здесь $R_0 = 30...60 \text{ \AA}$ — параметр Форстера [51]. Таким образом, значение S изменяется как R^{-6} , т. е. это очень крутая функция. Отметим, что если донор и акцептор жестко закреплены на поверхности мембраны, то расстояние между ними всегда фиксировано, т. е. сечение люминесценции не изменяется при набухании. Однако в рассматриваемом случае донор и акцептор находятся на размотанных в объеме жидкости полимерных волокнах, т. е. их пространственное положение может изменяться за счет

каких-то внешних электромагнитных сил (напомним, что сульфогруппы заряжены). Если эти силы изменяют расстояние R , то, согласно (10), значение S может быть либо ~ 1 и люминесценция прекращается (эффект тушения), либо $S \ll 1$ и в этом случае передачи энергии нет, а люминесценция достаточно интенсивна. Таким образом, в экспериментах единственным механизмом, в результате которого люминесценция может исчезнуть/появиться в растворах NaCl на основе природной воды, является изменение расстояния R , что приводит к колебаниям σ_{lum} . Очевидно, когда полимерные волокна, размотанные в объем жидкости, возбуждаются линейно поляризованным излучением, эти волокна будут колебаться в одной плоскости. При этом расстояние между донором и акцептором не меняется, т. е. значение σ_{lum} постоянно. В то же время если эти волокна раскачиваются деполяризованным излучением (существуют поляризации в разных плоскостях), то расстояние будет изменяться хаотично и возможно стохастическое переключение режимов тушения/возбуждения люминесценции. В рамках этой модели качественно объясняется появление стохастических явлений в экспериментах.

Можно предположить, что случайные колебания $I(t)$ могут возникать и при механических возмущениях разматываемых полимерных волокон. Чтобы убедиться в этом, был проведен следующий эксперимент. Исследовали бидистиллированную воду, в которой содержание нанопузырьков очень мало, а кластерная фаза практически отсутствует, жидкие образцы не обрабатывались электрическими импульсами. В кювету (не показана на рис. 2) вводили капилляр диаметром 0,5 мм, в котором пропитывалась мембрана «Нафион». Через 40 мин выдержки через этот капилляр в ячейку нагнетали атмосферный воздух, что сопровождалось образованием пузырьков, которые всплывали на поверхность воды и генерировали на поверхности поперечную капиллярную волну. Зависимость $I(t)$ показана на рис. 13. До закачивания пузырьков кривая $I(t)$ с хорошей точностью совпадает с эталонной зависимостью. Как только возбуждалась поперечная капиллярная волна, начинались осцилляции $I(t)$ и в определенный момент времени сигнал люминесценции падал до нуля. Очень важно, что в этом эксперименте мембрана «Нафион» была полностью погружена в объем воды. Поперечные звуковые волны очень сильно затухают в объеме жидкости [52]. Тем не менее генерация поперечной волны на поверхности сопровождалась колебаниями $I(t)$ в объеме жидкости. Эта волна должна быть очень слабой в объеме, но тем не менее она может изменить расстояние R между донором и акцептором на размотанных полимерных волокнах. Можно утверждать, что мембрана «Нафион» является высокочувствительной по-

лимерной матрицей: очень слабая внешняя сила, которая может изменить расстояние R и привести к заметному изменению поведения $I(t)$. Поэтому деполаризованное рассеянное излучение приводит к эффектам стохастизации, несмотря на очень малое сечение рассеяния.

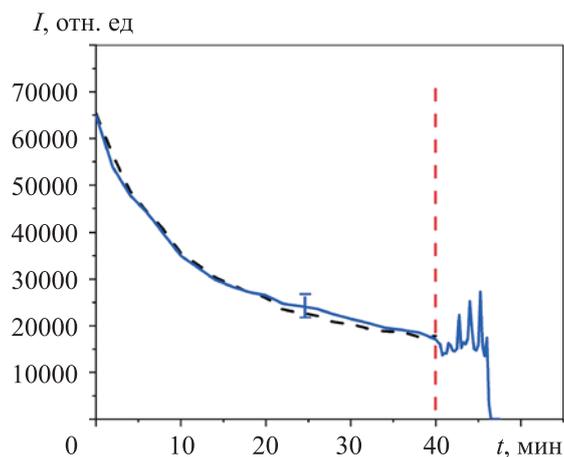


Рис. 13. Зависимость $I(t)$ в воде для эталонного образца (---) и при низкочастотной акустической обработке (—)

Выводы. Наиболее интересным результатом работы является наблюдение стохастических режимов интенсивности люминесценции при набухании полимерной мембраны в водно-солевых растворах, подвергнутых воздействию электрических импульсов с определенной частотой следования. Для возникновения стохастических режимов необходимо воздействие внешней случайной силы. Показано, что эта сила имеет электромагнитную природу. Согласно предложенной гипотезе, источником этой силы могут быть регулярные вспышки далеких космических объектов. Спектрально-корреляционная обработка временных зависимостей $I(t)$ показывает, что источником внешней электромагнитной волны могут быть пульсации магнетаров или белых карликов [36]. Эффекты стохастизации наблюдаются только, если полимерные волокна разматываются в объеме жидкости при набухании полимера. Создана качественная теоретическая модель, согласно которой стохастическое поведение $I(t)$ возникает вследствие случайных изменений сечения люминесценции. Эти изменения происходят ввиду того, что жидкие образцы содержат бабстонные кластеры, которые в результате обработки электрическими импульсами приобретают анизотропные свойства. Падающее линейно поляризованное низкочастотное излучение, рассеиваясь в жидких образцах, деполаризуется. При этом разматанные в объем жидкости полимерные волокна испытывают колебания в поле

внешней волны в разных плоскостях, что приводит к изменению среднего расстояния между этими волокнами. Предполагается, что в рассматриваемом случае возможны эффекты резонансного переноса энергии люминесценции между донором и акцептором, а расстояние между донором и акцептором, локализованными на размотанных волокнах, изменяется случайно. В рамках этой качественной модели можно объяснить возникающие в экспериментах эффекты стохастизации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, pp. 4535–4585. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [2] Choi J.S., Tsui J.H., Xu F., et al. Fabrication of micro- and nanopatternednafion thin films with tunable mechanical and electrical properties using thermal evaporation-induced capillary force lithography. *Adv. Mat. Int.*, 2021, vol. 8, no. 7, art. 2002005. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202002005>
- [3] Ye J.Y., Yuan D., Ding M., et al. A cost-effective nafion/lignin composite membrane with low vanadium ion permeation for high performance vanadium redox flow battery. *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, art. 229023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229023>
- [4] Castelino P., Jayarama A., Bhat S., et al. Role of UV irradiated Nafion in power enhancement of hydrogen fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no. 50, pp. 25596–25607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.058>
- [5] Shinkawa M., Motai K., Eguchi K., et al. Preparation of perfluorosulfonated ionomer nanofibers by solution blow spinning. *Membranes*, 2021, vol. 11, no. 6, art. 389. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes11060389>
- [6] Lufrano E., Simari C., Di Vona M.L., et al. How the morphology of nafion-based membranes affects proton transport. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 3, art. 359. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13030359>
- [7] Chen C.S., Chung W.J., Hsu I.C., et al. Force field measurements within the exclusion zone of water. *J. Biol. Phys.*, 2011, vol. 38, no. 1, pp. 113–120. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10867-011-9237-5>
- [8] Huszár I., Mártonfalvi Z., Laki A., et al. Exclusion-zone dynamics explored with microfluidics and optical tweezers. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 8, pp. 4322–4337. DOI: <https://doi.org/10.3390/e16084322>
- [9] Spencer P.D., Riches J.D., Williams E.D. Exclusion zone water is associated with material that exhibits proton diffusion but not birefringent properties. *Fluid Phase Equilib.*, 2018, vol. 466, pp. 103–109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.03.020>
- [10] Figueroa X.A., Pollack G.H. Exclusion-zone formation from discontinuous nafion surfaces. *Int. J. Des. Nat. Ecodyn.*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 286–296. DOI: <https://doi.org/10.2495/dne-v6-n4-286-296>

- [11] Pollack G.H. The fourth phase of water. Ebner and Sons, 2013.
- [12] Elton D.C., Spencer P.D., Riches J.D., et al. Exclusion zone phenomena in water — critical review of experimental findings and theories. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, no. 14, art. 5041. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21145041>
- [13] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A., et al. Near-surface structure of Nafion in deuterated water. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 149, no. 16, art. 164901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042065>
- [14] Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., et al. Colloidal crystal formation at the “nafion-water” interface. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, no. 12, pp. 3372–3377. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4100729>
- [15] Pieranski P. Colloidal crystals. *Contemp. Phys.*, 1983, vol. 24, no. 1, pp. 25–73. DOI: <https://doi.org/10.1080/00107518308227471>
- [16] Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 1961, vol. 133, no. 3467, pp. 1833–1834. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>
- [17] Ninham B.W., Bolotskova P.N., Gudkov S.V., et al. Formation of water-free cavity in the process of Nafion swelling in a cell of limited volume; effect of polymer fibers unwinding. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2888. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122888>
- [18] Goodsell D.S. The machinery of life. Copernicus New York, Springer, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84925-6>
- [19] Reines B.P., Ninham B.W. Structure and function of the endothelial surface layer: unraveling the nanoarchitecture of biological surfaces. *Q. Rev. Biophys.*, 2019, vol. 52, art. e13. DOI: <https://doi.org/10.1017/s0033583519000118>
- [20] Bunkin N.F., Bolotskova P.N., Bondarchuk E.V., et al. Dynamics of polymer membrane swelling in aqueous suspension of amino-acids with different isotopic composition; photoluminescence spectroscopy experiments. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 16, art. 263. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162635>
- [21] Adey W.R. Tissue interactions with nonionizing electromagnetic fields. *Physiol. Rev.*, 1981, vol. 61, no. 2, pp. 435–514. DOI: <https://doi.org/10.1152/physrev.1981.61.2.435>
- [22] Adey W.R., Lawrence A.F., eds. Nonlinear electrodynamics in biological systems. Plenum, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2789-9>
- [23] Chiabrera A., Nicolini C., Schwan H.P., eds. Interactions between electromagnetic fields and cells. Springer, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1016/c2013-0-02552-2>
- [24] Polk C., Postow E., eds. CRC handbook of biological effects of electromagnetic fields. CRC, 1986.
- [25] Blank M., Findl E., eds. Mechanistic approaches to interactions of electromagnetic fields with living systems. Springer, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1968-7>

- [26] Fröhlich H., ed. Biological coherence and response to external stimuli. Berlin, Heidelberg, Springer, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-73309-3>
- [27] Wilson B.W., Stevens R.G., Anderson L.E., eds. Extremely low frequency electromagnetic fields: the question of cancer. Batelle, 1991.
- [28] Saliev T., Begimbetova D., Masoud A.R., et al. Biological effects of non-ionizing electromagnetic fields: two sides of a coin. *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 2019, vol. 141, pp. 25–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.009>
- [29] Bunkin N.F., Bolotskova P.N., Bondarchuk E.V., et al. Long-term effect of low-frequency electromagnetic irradiation in water and isotonic aqueous solutions as studied by photoluminescence from polymer membrane. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 9, art. 1443. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091443>
- [30] Eizenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Clarendon Press, 1969.
- [31] De Almeida S.H., Kawano Y. Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane. *Eur. Polym. J.*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 1307–1311. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(96\)00217-0](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(96)00217-0)
- [32] Quickenden T.I., Irvin J.A. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, no. 8, pp. 4416–4428. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.439733>
- [33] Ashmead J. Morlet wavelets in quantum mechanics. *Quanta*, 2012, vol. 1, no. 1, pp. 58–70. DOI: <https://doi.org/10.12743/quanta.v1i1.5>
- [34] Vanmarcke E. Random fields. World Scientific, 2010.
- [35] Кобзарь А.И. Прикладная математическая статистика. М., ФИЗМАТЛИТ, 2006.
- [36] Hurley-Walker N., Zhang X., Bahramian A., et al. A radio transient with unusually slow periodic emission. *Nature*, 2022, vol. 601, pp. 526–530. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04272-x>
- [37] Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of theoretical physics. Vol. 8. Electrodynamics of continuous media. Pergamon Press, 1960.
- [38] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Suyazov N.V., et al. Formation and dynamics of ion-stabilized gas nanobubble phase in the bulk of aqueous NaCl solutions. *J. Phys. Chem. B.*, 2016, vol. 120, no. 7, pp. 1291–1303. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.5b11103>
- [39] Yurchenko S.O., Shkirin A.V., Ninham B.W., et al. Ion-specific and thermal effects in the stabilization of the gas nanobubble phase in bulk aqueous electrolyte solutions. *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 43, pp. 11245–11255. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01644>
- [40] Kelsall G.H., Tang S.Y., Yurdakul S., et al. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, vol. 92, no. 20, pp. 3887–3893. DOI: <https://doi.org/10.1039/ft9969203887>
- [41] Takahashi M. Zeta-potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 46, pp. 21858–21864. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0445270>

- [42] Ushikubo F.Y., Enari M., Furukawa T., et al. Zeta-potential of micro- and/or nanobubbles in water produced by some kinds of gases. *IFAC Proc. Vol.*, 2010, vol. 43, no. 26, pp. 283–288. DOI: <https://doi.org/10.3182/20101206-3-jp-3009.00050>
- [43] Bunkin N.F., Shkirin A.V. Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. II. Theoretical interpretation. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 5, art. 054707. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4739530>
- [44] Bunkin N.F., Suyazov N.V., Shkirin A.V., et al. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, no. 13, art. 134308. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3095476>
- [45] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A. Cluster structure of dissolved gas nanobubbles in ionic aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data.*, 2012, vol. 57, no. 10, pp. 2823–2831. DOI: <https://doi.org/10.1021/je300724c>
- [46] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ignatiev P.S., et al. Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. I. Experimental proof. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 5, art. 054706. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4739528>
- [47] Van De Hulst H.C., Twersky V. Light scattering by small particles. Wiley, 1957.
- [48] Choi H., Choe S.-W. Acoustic stimulation by shunt-diode pre-linearizer using very high frequency piezoelectric transducer for cancer therapeutics. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 2, art. 357. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19020357>
- [49] Brugger M.S., Baumgartner K., Mauritz S.C.F., et al. Vibration enhanced cell growth induced by surface acoustic waves as in vitro wound-healing model. *PNAS*, 2020, vol. 117, no. 50, pp. 31603–31613. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2005203117>
- [50] Lakowicz J.R. Energy transfer. In: Principles of Fluorescence Spectroscopy. Boston, Springer, 2006, pp. 367–394. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6_13
- [51] Bunkin N.F., Astashev M.E., Bolotskova P.N., et al. Possibility to alter dynamics of luminescence from surface of polymer membrane with ultrasonic waves. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 13, art. 2542. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14132542>
- [52] Landau L.D., Lifshitz E.M. Course of theoretical physics. Vol. 6. Hydrodynamics. Pergamon Press, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1016/c2013-0-00704-9>

Бункин Николай Федорович — д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1); ведущий научный сотрудник ИОФ РАН (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Башкин Сергей Владимирович — старший преподаватель кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1).

Болоцкова Полина Николаевна — студентка кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1); лаборант, ИОФ РАН (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Гудков Сергей Владимирович — д-р биол. наук, руководитель Центра биофотоники ИОФ РАН (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38); профессор, ННГУ (Российская Федерация, 603950, Нижний Новгород, пр-т Гагарина, д. 23).

Козлов Валерий Анатольевич — канд. физ.-мат. наук, доцент кафедры «Физика» МГТУ им. Н.Э. Баумана (Российская Федерация, 105005, Москва, 2-я Бауманская ул., д. 5, стр. 1); старший научный сотрудник, ИОФ РАН (Российская Федерация, 119991, Москва, ул. Вавилова, д. 38).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Бункин Н.Ф., Башкин С.В., Болоцкова П.Н. и др. Ультранизкочастотные осцилляции интенсивности люминесценции полимерной мембраны в водных растворах солей. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2023, № 2 (107), с. 50–82. DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-50-82>

LUMINESCENCE INTENSITY ELF OSCILLATIONS FROM A POLYMER MEMBRANE IN THE AQUEOUS SALT SOLUTIONS

N.F. Bunkin^{1,2}

nbunkin@bmstu.ru

S.V. Bashkin¹

bashkinsv@bmstu.ru

P.N. Bolotskova^{1,2}

bolotskova@inbox.ru

S.V. Gudkov^{2,3}

s_makariy@rambler.ru

V.A. Kozlov^{1,2}

vkozlov@bmstu.ru

¹**Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation**

²**Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation**

³**Lobachevsky University, Nizhniy Novgorod, Russian Federation**

Abstract

The paper studies luminescence from the Nafion polymer membrane surface at its swelling in the isotonic aqueous solutions and bi-distilled water using the experimental photo luminescent spectroscopy. Liquid samples were preliminarily treated with the electric pulses with duration of 1 μ s and amplitude of 0.1 V using antenna in the form of a flat capacitor. Experiments in photo luminescent spectroscopy were carried out 20 min after the electric pulse treatment. Typical luminescence intensity dependence on the membrane swelling time could be represented as the exponentially decreasing function. Characteristic decay time of the corresponding functions and stationary level of the

Keywords

Photo luminescent spectroscopy, low frequency electromagnetic noise, isotonic solution, cell membrane, bubston clusters

membrane luminescence intensity depend on the electrical pulses repetition rate. The obtained dependencies could well be reproduced. However, dependence of the luminescence intensity at certain pulse repetition rates appears to be a random function, and the reproducibility is missing. It could be assumed that these stochastic effects are associated with exposure to random external force of the electromagnetic nature acting on the polymer membrane during swelling. Low-frequency pulsations of neutron stars or white dwarfs are the source of this random force according to the authors of the work. This effect is associated with depolarization during the low-frequency electromagnetic field scattering caused by the neutron stars pulsation. Depolarization effect arises due to scattering on long-living anisotropic clusters of nano-bubbles, which, in turn, are becoming anisotropic in the external field of a flat capacitor. Depolarized scattered radiation causes stochastic oscillations of the polymer fibers unwound into the bulk liquid. In this case, luminescence should also acquire the stochastic character taking into account the effect of resonant luminescence energy transfer from a donor to the luminescence acceptor

Received 20.07.2022

Accepted 20.09.2022

© Author(s), 2023

This work was supported by a grant from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (no. 075-15-2022-315) for the organization and development of a world-class Research Center "Photonics"

REFERENCES

- [1] Mauritz K.A., Moore R.B. State of understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 2004, vol. 104, pp. 4535–4585. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr0207123>
- [2] Choi J.S., Tsui J.H., Xu F., et al. Fabrication of micro- and nanopatternednafion thin films with tunable mechanical and electrical properties using thermal evaporation-induced capillary force lithography. *Adv. Mat. Int.*, 2021, vol. 8, no. 7, art. 2002005. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202002005>
- [3] Ye J.Y., Yuan D., Ding M., et al. A cost-effective nafion/lignin composite membrane with low vanadium ion permeation for high performance vanadium redox flow battery. *J. Power Sources*, 2021, vol. 482, art. 229023. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229023>
- [4] Castelino P., Jayarama A., Bhat S., et al. Role of UV irradiated Nafion in power enhancement of hydrogen fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2021, vol. 46, no. 50, pp. 25596–25607. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.05.058>

- [5] Shinkawa M., Motai K., Eguchi K., et al. Preparation of perfluorosulfonated ionomer nanofibers by solution blow spinning. *Membranes*, 2021, vol. 11, no. 6, art. 389. DOI: <https://doi.org/10.3390/membranes11060389>
- [6] Lufrano E., Simari C., Di Vona M.L., et al. How the morphology of nafion-based membranes affects proton transport. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 3, art. 359. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13030359>
- [7] Chen C.S., Chung W.J., Hsu I.C., et al. Force field measurements within the exclusion zone of water. *J. Biol. Phys.*, 2011, vol. 38, no. 1, pp. 113–120. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10867-011-9237-5>
- [8] Huszár I., Mártonfalvi Z., Laki A., et al. Exclusion-zone dynamics explored with microfluidics and optical tweezers. *Entropy*, 2014, vol. 16, no. 8, pp. 4322–4337. DOI: <https://doi.org/10.3390/e16084322>
- [9] Spencer P.D., Riches J.D., Williams E.D. Exclusion zone water is associated with material that exhibits proton diffusion but not birefringent properties. *Fluid Phase Equilib.*, 2018, vol. 466, pp. 103–109. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.03.020>
- [10] Figueroa X.A., Pollack G.H. Exclusion-zone formation from discontinuous nafion surfaces. *Int. J. Des. Nat. Ecodyn.*, 2011, vol. 6, no. 4, pp. 286–296. DOI: <https://doi.org/10.2495/dne-v6-n4-286-296>
- [11] Pollack G.H. The fourth phase of water. Ebner and Sons, 2013.
- [12] Elton D.C., Spencer P.D., Riches J.D., et al. Exclusion zone phenomena in water — critical review of experimental findings and theories. *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, no. 14, art. 5041. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms21145041>
- [13] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A., et al. Near-surface structure of Nafion in deuterated water. *J. Chem. Phys.*, 2018, vol. 149, no. 16, art. 164901. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5042065>
- [14] Bunkin N.F., Gorelik V.S., Kozlov V.A., et al. Colloidal crystal formation at the “nafion-water” interface. *J. Phys. Chem. B*, 2014, vol. 118, no. 12, pp. 3372–3377. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp4100729>
- [15] Pieranski P. Colloidal crystals. *Contemp. Phys.*, 1983, vol. 24, no. 1, pp. 25–73. DOI: <https://doi.org/10.1080/00107518308227471>
- [16] Craig H. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science*, 1961, vol. 133, no. 3467, pp. 1833–1834. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1833>
- [17] Ninham B.W., Bolotskova P.N., Gudkov S.V., et al. Formation of water-free cavity in the process of Nafion swelling in a cell of limited volume; effect of polymer fibers unwinding. *Polymers*, 2020, vol. 12, no. 12, art. 2888. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym12122888>
- [18] Goodsell D.S. The machinery of life. Copernicus New York, Springer, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-0-387-84925-6>

- [19] Reines B.P., Ninham B.W. Structure and function of the endothelial surface layer: unraveling the nanoarchitecture of biological surfaces. *Q. Rev. Biophys.*, 2019, vol. 52, art. e13. DOI: <https://doi.org/10.1017/s0033583519000118>
- [20] Bunkin N.F., Bolotskova P.N., Bondarchuk E.V., et al. Dynamics of polymer membrane swelling in aqueous suspension of amino-acids with different isotopic composition; photoluminescence spectroscopy experiments. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 16, art. 263. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13162635>
- [21] Adey W.R. Tissue interactions with nonionizing electromagnetic fields. *Physiol. Rev.*, 1981, vol. 61, no. 2, pp. 435–514. DOI: <https://doi.org/10.1152/physrev.1981.61.2.435>
- [22] Adey W.R., Lawrence A.F., eds. Nonlinear electrodynamics in biological systems. Plenum, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-2789-9>
- [23] Chiabrera A., Nicolini C., Schwan H.P., eds. Interactions between electromagnetic fields and cells. Springer, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1016/c2013-0-02552-2>
- [24] Polk C., Postow E., eds. CRC handbook of biological effects of electromagnetic fields. CRC, 1986.
- [25] Blank M., Findl E., eds. Mechanistic approaches to interactions of electromagnetic fields with living systems. Springer, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1968-7>
- [26] Fröhlich H., ed. Biological coherence and response to external stimuli. Berlin, Heidelberg, Springer, 1988. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-642-73309-3>
- [27] Wilson B.W., Stevens R.G., Anderson L.E., eds. Extremely low frequency electromagnetic fields: the question of cancer. Batelle, 1991.
- [28] Saliev T., Begimbetova D., Masoud A.R., et al. Biological effects of non-ionizing electromagnetic fields: two sides of a coin. *Prog. Biophys. Mol. Biol.*, 2019, vol. 141, pp. 25–36. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pbiomolbio.2018.07.009>
- [29] Bunkin N.F., Bolotskova P.N., Bondarchuk E.V., et al. Long-term effect of low-frequency electromagnetic irradiation in water and isotonic aqueous solutions as studied by photoluminescence from polymer membrane. *Polymers*, 2021, vol. 13, no. 9, art. 1443. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym13091443>
- [30] Eizenberg D., Kauzmann W. The structure and properties of water. Clarendon Press, 1969.
- [31] De Almeida S.H., Kawano Y. Ultraviolet-visible spectra of Nafion membrane. *Eur. Polym. J.*, 1997, vol. 33, no. 8, pp. 1307–1311. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0014-3057\(96\)00217-0](https://doi.org/10.1016/s0014-3057(96)00217-0)
- [32] Quickenden T.I., Irvin J.A. The ultraviolet absorption spectrum of liquid water. *J. Chem. Phys.*, 1980, vol. 72, no. 8, pp. 4416–4428. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.439733>
- [33] Ashmead J. Morlet wavelets in quantum mechanics. *Quanta*, 2012, vol. 1, no. 1, pp. 58–70. DOI: <https://doi.org/10.12743/quanta.v1i1.5>
- [34] Vanmarcke E. Random fields. World Scientific, 2010.

- [35] Kobzar A.I. *Prikladnaya matematicheskaya statistika* [Applied mathematical statistics]. Moscow, FIZMATLIT Publ., 2006.
- [36] Hurley-Walker N., Zhang X., Bahramian A., et al. A radio transient with unusually slow periodic emission. *Nature*, 2022, vol. 601, pp. 526–530.
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04272-x>
- [37] Landau L.D., Lifshitz E.M. *Course of theoretical physics. Vol. 8. Electrodynamics of continuous media*. Pergamon Press, 1960.
- [38] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Suyazov N.V., et al. Formation and dynamics of ion-stabilized gas nanobubble phase in the bulk of aqueous NaCl solutions. *J. Phys. Chem. B.*, 2016, vol. 120, no. 7, pp. 1291–1303. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jpbc.5b11103>
- [39] Yurchenko S.O., Shkirin A.V., Ninham B.W., et al. Ion-specific and thermal effects in the stabilization of the gas nanobubble phase in bulk aqueous electrolyte solutions. *Langmuir*, 2016, vol. 32, no. 43, pp. 11245–11255.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01644>
- [40] Kelsall G.H., Tang S.Y., Yurdakul S., et al. Electrophoretic behaviour of bubbles in aqueous electrolytes. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, vol. 92, no. 20, pp. 3887–3893.
DOI: <https://doi.org/10.1039/ft9969203887>
- [41] Takahashi M. Zeta-potential of microbubbles in aqueous solutions: electrical properties of the gas-water interface. *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, no. 46, pp. 21858–21864. DOI: <https://doi.org/10.1021/jp0445270>
- [42] Ushikubo F.Y., Enari M., Furukawa T., et al. Zeta-potential of micro- and/or nanobubbles in water produced by some kinds of gases. *IFAC Proc. Vol.*, 2010, vol. 43, no. 26, pp. 283–288. DOI: <https://doi.org/10.3182/20101206-3-jp-3009.00050>
- [43] Bunkin N.F., Shkirin A.V. Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. II. Theoretical interpretation. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 5, art. 054707. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4739530>
- [44] Bunkin N.F., Suyazov N.V., Shkirin A.V., et al. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 130, no. 13, art. 134308.
DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3095476>
- [45] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Kozlov V.A. Cluster structure of dissolved gas nanobubbles in ionic aqueous solutions. *J. Chem. Eng. Data.*, 2012, vol. 57, no. 10, pp. 2823–2831. DOI: <https://doi.org/10.1021/jc300724c>
- [46] Bunkin N.F., Shkirin A.V., Ignatiev P.S., et al. Nanobubble clusters of dissolved gas in aqueous solutions of electrolyte. I. Experimental proof. *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 137, no. 5, art. 054706. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4739528>
- [47] Van De Hulst H.C., Twersky V. *Light scattering by small particles*. Wiley, 1957.
- [48] Choi H., Choe S.-W. Acoustic stimulation by shunt-diode pre-linearizer using very high frequency piezoelectric transducer for cancer therapeutics. *Sensors*, 2019, vol. 19, no. 2, art. 357. DOI: <https://doi.org/10.3390/s19020357>

[49] Brugger M.S., Baumgartner K., Mauritz S.C.F., et al. Vibration enhanced cell growth induced by surface acoustic waves as in vitro wound-healing model. *PNAS*, 2020, vol. 117, no. 50, pp. 31603–31613. DOI: <https://doi.org/10.1073/pnas.2005203117>

[50] Lakowicz J.R. Energy transfer. In: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Boston, Springer, 2006, pp. 367–394. DOI: https://doi.org/10.1007/978-1-4757-3061-6_13

[51] Bunkin N.F., Astashev M.E., Bolotskova P.N., et al. Possibility to alter dynamics of luminescence from surface of polymer membrane with ultrasonic waves. *Polymers*, 2022, vol. 14, no. 13, art. 2542. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym14132542>

[52] Landau L.D., Lifshitz E.M. *Course of theoretical physics*. Vol. 6. Hydrodynamics. Pergamon Press, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1016/c2013-0-00704-9>

Bunkin N.F. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Leading Researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Vavilova ul. 38, Moscow, 119991 Russian Federation).

Bashkin S.V. — Senior Lecturer, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation).

Bolotskova P.N. — Student, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Assistant, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Vavilova ul. 38, Moscow, 119991 Russian Federation).

Gudkov S.V. — Dr. Sc. (Biolog.), Head of Biophotonics Center, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Vavilova ul. 38, Moscow, 119991 Russian Federation); Professor, Lobachevsky University (prospekt Gagarina 23, Nizhniy Novgorod, 603950 Russian Federation).

Kozlov V.A. — Cand. Sc. (Eng.), Assoc. Professor, Department of Physics, Bauman Moscow State Technical University (2-ya Baumanskaya ul. 5, str. 1, Moscow, 105005 Russian Federation); Leading Researcher, Prokhorov General Physics Institute, Russian Academy of Sciences (Vavilova ul. 38, Moscow, 119991 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Bunkin N.F., Bashkin S.V., Bolotskova P.N., et al. Luminescence intensity ELF oscillations from a polymer membrane in the aqueous salt solutions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2023, no. 2 (107), pp. 50–82 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2023-2-50-82>