

УПРАВЛЯЕМЫЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ СОСТОЯНИЯ
ПРОЗРАЧНОГО РАСТВОРА, ИНДУЦИРОВАННЫЕ
НИЗКОИНТЕНСИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМР.И. Ми н ц, С.А. Ско п и н о в,
С.В. Я к о в л е в а

1. Гелий-неоновый лазер (ГНЛ) широко используется в физическом эксперименте, однако заметного влияния его низкоинтенсивного излучения (632.8 нм, 1–100 мВт) на физико-химические свойства конденсированных сред не обнаружено [1]. В то же время излучение ГНЛ обладает выраженным биологическим действием [2], которое обычно связывают с селективным поглощением красного света специфическим мембранно-связанным белком-фоторецептором [3]. Ранее обнаружено, что излучение ГНЛ вызывает структурные изменения в трехкомпонентном водном растворе фосфолипидов, активированном перекисью водорода [4], не содержащем специфических рецепторов красного света. Однако участие перекиси водорода в химических реакциях с ненасыщенными углеводородными цепочками фосфолипидов и сильное рассеяние света мультислойными липосомами лецитина не позволяет однозначно интерпретировать механизм фотоиндуцированных изменений в этой системе.

2. В настоящей работе обнаружены вызванные излучением ГНЛ изменения оптических свойств в прозрачном водном растворе, сходном по составу с рассмотренным в [4], но химические реакции в котором отсутствуют. Установлено, что фотоиндуцированные состояния раствора сохраняются в течение длительного времени в стабильных термодинамических условиях и релаксируют к исходному состоянию после незначительного термического воздействия.

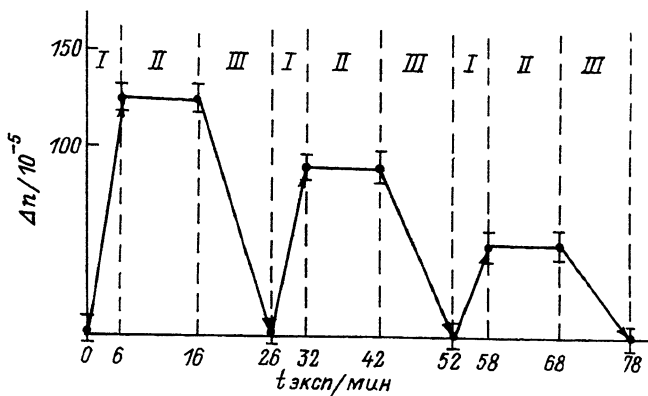
3. В качестве объекта исследования использована трехкомпонентная система этанол-вода-перекись водорода (2 мл–1 мл–1 мл 3% двойной ректификат-бидисцилат-пергидроль х.ч.). Ее выбор обусловлен следующими соображениями:

– матрица растворителя – $H_2O-H_2O_2$ – совпадает с рассмотренной в [4];

– этанол в структурном отношении подобен амфифильным молекулам лецитина (полярная головка –ОН и углеводородный хвостик $-C_2H_5$), но в химические реакции с перекисью водорода при комнатной температуре не вступает;

– этанол, H_2O , H_2O_2 неограниченно растворимы друг в друге, их композиция прозрачна, не пигментирована, что исключает эффекты, связанные с поглощением и рассеянием света.

4. Поскольку основной тип взаимодействия в исследуемой системе – водородная связь, для контроля ее структурного состояния использован прецизионный оптический метод – рефрактометрия [5]. Известно, что показатель преломления конденсированной среды в стабильных термодинамических условиях определяется молекуляр-



Фотоиндуцированное изменение показателя преломления раствора, стираемое термическим воздействием (смотри пояснение в тексте).

ным составом и взаимодействием компонентов системы. Можно ожидать, что тонкие изменения, затрагивающие структуру сети водородных связей и влияющие на поляризуемость молекул, участвующих во взаимодействии, проявятся в оптических характеристиках раствора. Разность показателей преломления Δn различных образцов измерена на интерферометре ЛИР-2 с точностью до $4 \cdot 10^{-6}$.

5. Свежеприготовленный раствор помещался в открытую стеклянную кювету диаметром 30 мм и в течение 5 минут перемешивался магнитной мешалкой. После этого половина композиции отливалась в идентичную кювету, выполняющую роль контроля. Экспериментальный образец облучался лучом лазера ЛГ-75 (площадь пятна 0.15 см^2 , мощность 6 мВт, $\lambda = 632.8 \text{ нм}$). Выходная мощность излучения регулировалась светофильтрами типа НС и контролировалась прибором ИМО-2Н. Образец термостабилизировался водяным термостатом с точностью $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Эксперименты проведены по следующей программе:

1. Облучение 6 мин при температуре $24 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.
2. Выдержка 10 мин при $24 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.
3. Отжиг — нагрев в течение 5 мин до $40 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ и охлаждение в течение 5 мин до $24 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Операции по пунктам 1–3 воспроизведены трижды. В процессе эксперимента раствор перемешивался магнитной мешалкой со скоростью 120 об./мин. Контрольный образец выдерживался при $24 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ в аналогичных условиях стационарного перемешивания. Измерения n экспериментального образца относительно контроля производились путем отбора проб растворов сухими пипетками и помещения их в сухие, протертые этанолом кюветы интерферометра. Отобранные пробы в исходный раствор не возвращались. Общий объем проб, использованных на измерения, составил 30% объема исходных растворов.

6. Основные результаты экспериментов представлены на рисунке. Согласно полученным данным, облучение вызывает заметное отклонение n в экспериментальном образце относительно контроля. В стационарных термодинамических условиях эти изменения показателя преломления устойчивы и могут сохраняться в течение длительного времени (различия проявлялись в интервалах от нескольких суток до недель). Отжиг в пределах $\Delta T = 16^\circ\text{C}$ возвращает n в экспериментальном образце к уровню контроля. Эффект воспроизводится при повторении цикла воздействий (см. рис.), однако амплитуда изменения n достигает лишь $\sim 60\%$ от ее уровня в предыдущем цикле.

7. Обнаруженные закономерности указывают, что в результате облучения раствор переходит в новое метастабильное состояние, отличающееся от исходного поляризуемостью среды. Возможность фотоактивации химических процессов из рассмотрения можно исключить, т.к. отсутствует селективное поглощение излучения и фотоиндуцированные изменения „стираются“ незначительной термоактивацией. Наиболее вероятным представляется, что в результате облучения происходит изменение структуры сетки водородных связей раствора, т.к. конкуренция трех различных компонентов, участвующих в водородной связи ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , H_2O_2) обеспечивает значительный набор возможных типов их взаимного пространственного расположения. Возможно, в стабилизации фотоиндуцированных метастабильных состояний определенную роль играют поверхностные эффекты на границе кювета-раствор. На это указывает факт, что при использовании кювет интерферометра с толщиной больше 5 мм наблюдается спонтанное размытие интерференционной картины. Для получения четкой картины образцы растворов в кюветах необходимо непрерывно перемешивать. По-видимому, влияние поверхности в этих системах вызывает подавление крупномасштабных пространственных флуктуаций показателя преломления n на расстояниях, соизмеримых с радиусом действия капиллярных сил. Детальные механизмы структурных перестроек в многокомпонентных водных растворах под действием низкоинтенсивного света нуждаются в дальнейшем исследовании.

8. Сравнение полученных результатов с данными [4] показывает неспецифичность эффекта низкоинтенсивного лазерного излучения к молекулярному составу раствора. Следует заметить, что в экспериментах на системе лецитин-вода H_2O_2 было установлено, что структурные изменения, описанные в [4], предшествуются изменениями показателя преломления исследуемых проб, аналогичными показанным на рисунке. Качественно сходные с представленными данные получены на ряде трехкомпонентных растворов, содержащих вместо перекиси водорода мочевины и диметилсульфоксид (ДМСО). Все это свидетельствует в пользу предположения о том, что эффекты низкоинтенсивного красного света как в биологических [2, 3] системах, так и в их моделях [4] связаны с общим свойством многокомпонентных растворов. Это свойство заключается в существовании структурно-неэквивалентных метастабильных состояний раствора,

сохраняющихся в течение длительного времени в тождественных термодинамических условиях, и способности раствора переходить из одного состояния в другое при слабых внешних воздействиях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Индуцированные лазером химические процессы. Под ред. Дж. Стейнфелда, М.: Мир, 1984, 309 с.
- [2] Крюк А.С., Мостовников В.А., Хохлов И.В., Сердюченко И.С. Терапевтическая эффективность низкоинтенсивного лазерного излучения. Минск, Наука и техника, 1986, 231 с.
- [3] Девятков Н.Д., Зубкова С.М., Лапрун И.Б., Макеева Н.С. - Успехи современной биологии, 1987, т. 103, № 1. с. 31-43.
- [4] Скопинов С.А., Яковлева С.В. - Письма в ЖТФ, 1987, т. 13, № 2, с. 68.
- [5] Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983, 349 с.

Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова, Свердловск

Поступило в Редакцию 26 августа 1988 г.

Письма в ЖТФ, том 14, вып. 20

26 октября 1988 г.

МНОГОЧАСТИЧНОЕ ТУННЕЛИРОВАНИЕ ПРИ АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ ИЗ $\gamma\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_{7-d}$

Г.Н. Фурсей, А.В. Кочерыженков, В.И. Маслов, А.П. Смирнов

В настоящей работе рассматривается туннелирование электронов в вакуум из металлокерамики $\gamma\text{Ba}_2\text{Si}_3\text{O}_{7-d}$ ($\gamma\text{-Ba-Si-O}$). Основная задача исследования - изучение численности элементарного акта и статистики автоэлектронной эмиссии (АЭ). Под статистикой эмиссии подразумевается распределение актов по их численности.

Статистика АЭ позволяет получать уникальную информацию о корреляционных эффектах, отражающих внутреннее состояние электронной подсистемы эмиттера, т.к. АЭ происходит без возбуждения электронов внешним воздействием. При этом выявление в эмиттированном потоке группы электронов может отразить и особенности сверхпроводящего состояния эмиттера.

Первые попытки изучения статистики автоэлектронов, эмиттируемых из металлов, связаны с работами [1-3]. В цикле работ [4-6] решена задача построения корректной методики исследования численности элементарного акта АЭ с атомарно-чистой поверхности в раз-