

06; 07

СТРУКТУРНО-ОПТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НИЗКОИНТЕНСИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ХИМИЧЕСКИ МЕТАСТАБИЛЬНОМ ЛИОТРОПНОМ ЖИДКОМ КРИСТАЛЛЕ

С. А. Скопинов, С. В. Яковлева

Для расширения сферы применения жидких кристаллов (ЖК) в устройствах преобразования и записи информации принципиальное значение имеет поиск ЖК систем с предельно высокой восприимчивостью к слабым внешним сигналам. Рассмотрена система, созданная на основе лиотропных ЖК структур, включенных в информационно-функциональные системы живых организмов. В такой химически метастабильной системе обнаружено изменение оптических и агрегационных свойств в результате воздействия на нее низкоинтенсивного лазерного излучения.

Один из способов повышения восприимчивости лиотропных жидких кристаллов (ЛЖК) к слабым внешним воздействиям заключается в переходе от стабильных систем к химически неустойчивым ЛЖК средам. С точки зрения практического использования наиболее удобны химически метастабильные ЛЖК, в которых при отсутствии внешнего воздействия химические процессы либо протекают медленно, либо блокированы. Именно в такой системе удалось обнаружить структурные изменения в результате воздействия низкоинтенсивного лазерного излучения [1].

В настоящей работе на основе химически метастабильной ЛЖК системы [1] исследовано влияние низкоинтенсивного (≤ 10 мВт) излучения гелий-неонового лазера на ее оптические и агрегационные (структурирование на подложке) свойства в зависимости от температуры среды и мощности излучения.

Характеристика объема исследования и методика эксперимента

В качестве объекта исследования использовалась трехкомпонентная система лецитин— H_2O — H_2O_2 (2 мг, 2 и 1 мл соответственно). Концентрация используемой перекиси водорода составляла 33 %. Лецитин (смесь фосфолипидов [2]) в водных суспензиях данной концентрации образует характерные лиотропные ЖК структуры — замкнутые мультислойные липосомы [3], сходные с мембранными системами живых организмов. Использован лецитин производства Харьковскою завода бактериальных препаратов без дополнительной очистки. Для аттестации образца измерен дифференциальный электронный спектр поглощения лецитина в спиртовом растворе, снятый на спектрофотометре Specord UV-vis (ГДР). Полосы поглощения в окрестности 230 и 270 нм указывают на присутствие в исходных образцах продуктов перекисного окисления липидов — диеновых и кетодиеновых конъюгатов [4]. Интенсивная полоса в окрестности 200 нм связана с поглощением света изолированными ненасыщенными связями углеводородных цепочек фосфолипидов. Соотношение интенсивных полос составляет $I_{230}/I_{200} \approx 3$, $I_{270}/I_{200} \approx 0.2$. Перекись водорода — широко распространенный в живых организмах биооксидант — участвует в процессах перекисного окис-

ления липидов, однако является малоэффективным окислителем (константа скорости реакции не превышает $10^3 \text{ м}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [4]). Это подтверждается отсутствием заметного всплеска хемлюминесценции при добавлении перекиси водорода в систему лецитин—вода.

Приготовленная смешиванием компонент система разделялась на две части (по 2.5 мл каждая), одна из которых была контрольной, а вторая облучалась нерасфокусированным лучом гелий-неонового лазера ЛГН-75/1 ($\lambda=633 \text{ нм}$). Выходная мощность излучения регулировалась градуированными светофильтрами типа НС и контролировалась измерителем мощности лазерного излучения ИМО-2Н. Эксперименты проводились при естественном комнатном освещении (250 лк). Воздействие прямого солнечного света на образцы исключалось. В процессе облучения опытной и выдержки контрольной систем производилось их стационарное перемешивание с помощью магнитной мешалки ($\sim 120 \text{ об./мин}$) с целью создания условий однородного облучения опытного образца.

В процессе облучения опытного и выдержки контрольного образцов на рефрактометре ИРФ-454Б периодически измерялся показатель преломления проб и приготавливались оптические ячейки для дальнейшего исследования. Для приготовления оптической ячейки капля эмульсии помещалась между предметным и покровным стеклами, предварительно обработанными слабым раствором лецитина с целью создания условий слабой связи с подложкой. Образованные естественным поверхностным натяжением плоские капилляры толщиной 10—15 мк выдерживались в темноте в течение 24 ч. В процессе выдержки происходило медленное испарение воды по периметру капилляра, вызывающее концентрационное фазовое расслоение системы. В результате формировались жидкокристаллические текстуры размером 10—100 мк, фиксирующиеся при полном высыхании пробы. С целью устранения случайных погрешностей одновременно приготавливалось 6 однотипных ячеек.

Облучение, выдержка и рефрактометрические измерения исходных образцов производились в условиях термостабилизации водяным термостатом с точностью $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$. Выдержка оптических ячеек проводилась при температуре $25 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. С учетом одинаковых условий выдержки для опытных и контрольных ячеек дополнительная их термостабилизация не проводилась.

Оптические ЖК текстуры, образовавшиеся в ячейках, исследовались и фотографировались с помощью поляризационного микроскопа МБИ-15 при увеличении в 160 раз в скрещенном положении поляризаторов.

Количественная оценка ЖК структур в ячейках производилась поляризационно-фотометрически на спектрофотометре СФ-26, специально оснащенный поляризаторами в зондирующем и прошедшем через образец пучке, которые устанавливались в скрещенное положение. Длина волны зондирующего луча составляла $\lambda=520 \text{ нм}$, что соответствует максимуму поляризационных характеристик использованных поляризаторов. При отсутствии исследуемой ячейки между поляризаторами интенсивность проходящего света не превышала 3 % от максимально зарегистрированного сигнала для всех исследованных ячеек (принятого за 100 %). Интенсивность I_n света, проходящего через ячейку в скрещенных поляризаторах, пропорциональна общей площади анизотропных двулучепреломляющих текстур в образце, частично деполаризующих проходящий через них зондирующий луч. Таким образом, величина I_n количественно характеризует степень ЖК структурирования исследуемых проб по всей площади оптической ячейки.

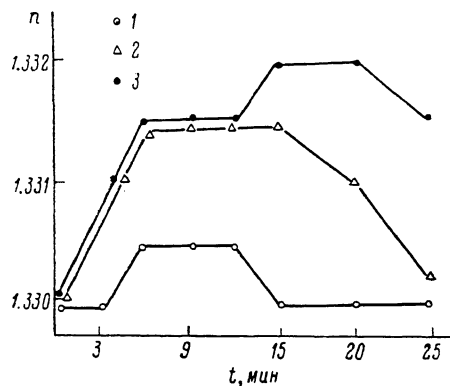


Рис. 1. Зависимости показателя преломления от времени облучения при фиксированной температуре ($T=50 \text{ }^\circ\text{C}$).

P, мВт: 1 — 3, 2 — 5, 3 — 10.

Величина показателя преломления в контрольной системе изменяется в пределах 28—60 °С практически линейно с $dn/dT=0.00028$. Учитывая, что для воды $dn/dT=0.0001$, а для большинства жидкостей лежит в пределах 0.0004—0.0006 [5], можно считать, что изменение $n(T)$ в контрольной системе в основном обусловлено ее термическим расширением, а не химическими процессами. Это подтверждает относительную химическую устойчивость системы лецитин—вода—перекись водорода за время эксперимента (~ 1 ч) в исследованном интервале температур.

На рис. 1 представлена зависимость $n(t)$ в облученной системе при различных мощностях излучения и фиксированной температуре. Характерной особенностью является немонотонность изменения формы кривых $n(t)$ в зависимости от мощности излучения. В диапазоне 40—60 °С наблюдается смещение максимумов кривых $n(t)$ от интервала 15—20 к интервалу 5—10 мин. Изменение

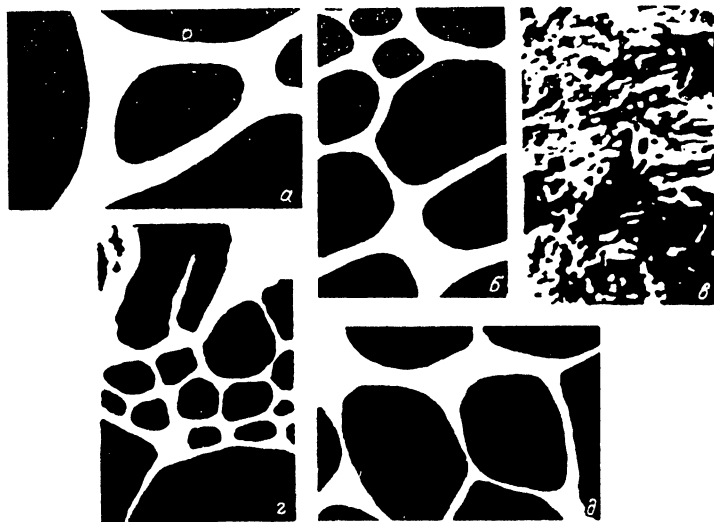


Рис. 2. Микрофотографии текстур контрольного и облученных образцов при $T=28$ °С, $P=10$ мВт.

a — до облучения; $t_{\text{обл}}$, мин: b — 3, c — 12, d — 15, e — 20.

величины n , показанное в каждой точке графика, является необратимым, так как сохраняется в течение длительного времени в случае прекращения облучения (2—6 ч).

Текстурные изменения в оптических ячейках, содержащих исследуемые образцы после их кристаллизации на подложке, представлены на рис. 4. На микрофотографиях (рис. 2) присутствуют практически все морфологические типы текстур, обнаруженные в рассмотренной системе. В контрольных образцах во всем интервале 28—60 °С присутствуют, как правило, однотипные текстуры типа толстых (5—10 мкм) бороздок, образовавшихся на границе пузырьков. Постоянство текстур в контрольных образцах также подтверждает термохимическую стабильность системы. Напротив, облучение вызывает резкое изменение морфологии текстур. В интервале 3—6 мин происходит измельчение пузырьков текстур и утончение двулучепреломляющих бороздок, в интервале 12—15 мин текстура принимает типичный для системы липид—вода вид маслянистых бороздок (псевдоизотропная текстура), а при $t > 20$ мин вновь восстанавливается первоначальная пузырьковая текстура. Следует заметить, что качественное изменение текстуры не является универсальной закономерностью. В некоторых случаях при сохранении морфологического типа заметно изменяются количественные характеристики текстуры (количество и размеры ЖК агрегатов в ячейке). Эти количественные изменения по данным поляризационной фото-

метрии показаны на рис. 3. При низких температурах (28—40 °С) максимум ЖК структурирования наблюдается в образцах, подвергавшихся облучению от 6 до 9 мин, а при более высоких температурах он сдвигается в область 9—12 мин. Так же как и зависимость $n(t)$, кривые $I_n(t)$ немонотонно изменяют форму при изменении мощности лазерного луча.

Во всех рассмотренных случаях в контрольных образцах, подвергавшихся термостабилизированной выдержке параллельно с облучаемыми пробамп, измерений параметров n и I_n не наблюдалось, и на рис. 1, 3 эти зависимости опущены как тривиальные.

В жидких кристаллах нелинейно-оптические эффекты обычно проявляются при относительно низких плотностях мощности излучения P (10—100 Вт/см²) [6]. Однако фотоиндуцированное изменение показателя преломления n в них под действием «маломощного» ($P=1-10$ мВт/см²) излучения ГНЛ неизвестно. Упомянутое ранее отсутствие релаксации n к контрольным значениям при прекращении облучения в фиксированный момент времени (рис. 3) указывает, что этот эффект обусловлен либо фотозависимыми химическими процессами, либо существенным изменением сетки водородных связей, стабилизирующих амфифильную систему [5]. Учитывая, что кривые $n(t)$ имеют преимущественно колоколообразный характер (рис. 1), а также то, что с увеличением температуры максимум $\Delta n(t) = n(t) - n(0)$ смещается в область малого времени облучения, можно предположить, что в системе протекает несколько конкурирующих процессов, изменяющих и восстанавливающих ее оптические параметры.

К основным характеристикам, определяющим морфологию текстур липидов на подложке (рис. 2, 3), относятся упругие свойства липидного бислоя. В процессе облучения происходят развитие неустойчивости и последующее восстановление пузырьковых текстур (рис. 2), стабильность которых непосредственно зависит от вязкоупругих свойств бислоя. Причины такой модификации системы могут заключаться в легировании бислоя продуктами фотозависимых реакций («осколками») или в изменении взаимодействия полярных головок липидных молекул с матрицей растворителя. Характерно, что, как в случае оптических свойств (рис. 1), при облучении от 15 до 20 мин исходные структурные параметры системы восстанавливаются (рис. 2, 3). Это также указывает на определенную временную обратимость процессов в системе при непрерывном ее облучении. На рис. 4 представлены температурные зависимости изменения показателя преломления Δn в результате облучения в течение 9 (а) и 20 мин (б) соответственно при различных мощностях возбуждающего луча. Согласно этим данным, при малых экспозициях увеличение мощности излучения приводит к смещению максимума эффекта в область низких температур, а в случае более длительного облучения он сдвигается в высокотемпературную область. Возможно, это обусловлено различиями физико-химических процессов, происходящих в системе на начальном ($t \leq 10$ мин) и последующих стадиях светового воздействия.

Следует заметить, что действие излучения ГНЛ в рассмотренной системе имеет некоторые особенности, отличающие его от традиционных фотохимических явлений. Например, отсутствует пропорциональность доза—эффект, а мощность луча и время экспозиции являются самостоятельными параметрами. Исходные компоненты системы (лецитин, вода, перекись водорода) не поглощают селективно свет в окрестности $\lambda=630$ нм, их композиция не пигменти-

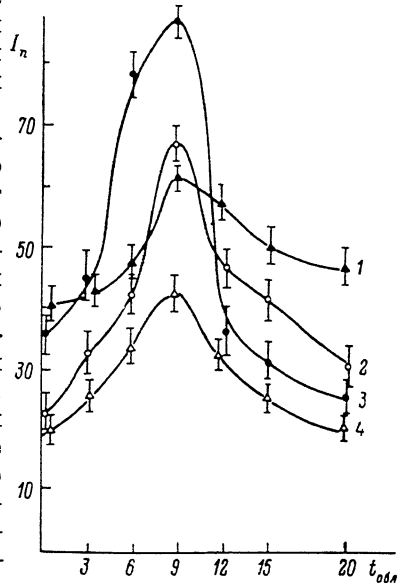


Рис. 3. Зависимость интенсивности пропускания света в скрещенных поляризаторах ячейками, содержащими облученные пробы, от времени предварительного облучения ($P=3$ мВт).

t : 1 — 333, 2 — 323, 3 — 301, 4 — 313 К.

рована (молочно-белая эмульсия). Сильное светорассеяние не играет существенной роли, так как все наблюдаемые эффекты воспроизводятся в прозрачной системе обработанных ультразвуком монослоевых липосом лецитина. Различий в поглощении света в области 630 нм в облученной и необлученной системах в пределах чувствительности спектрофотометра Specord UV-vis обнаружить не удастся. Облучение не вызывает образования заметного количества свободных радикалов, поскольку сигнал ЭПР при этом не регистрируется. Напротив, в облученной от 5 до 10 мин системе наблюдается подавление свободнорадикальных реакций, поскольку активность хемилюминисценции падает относи-

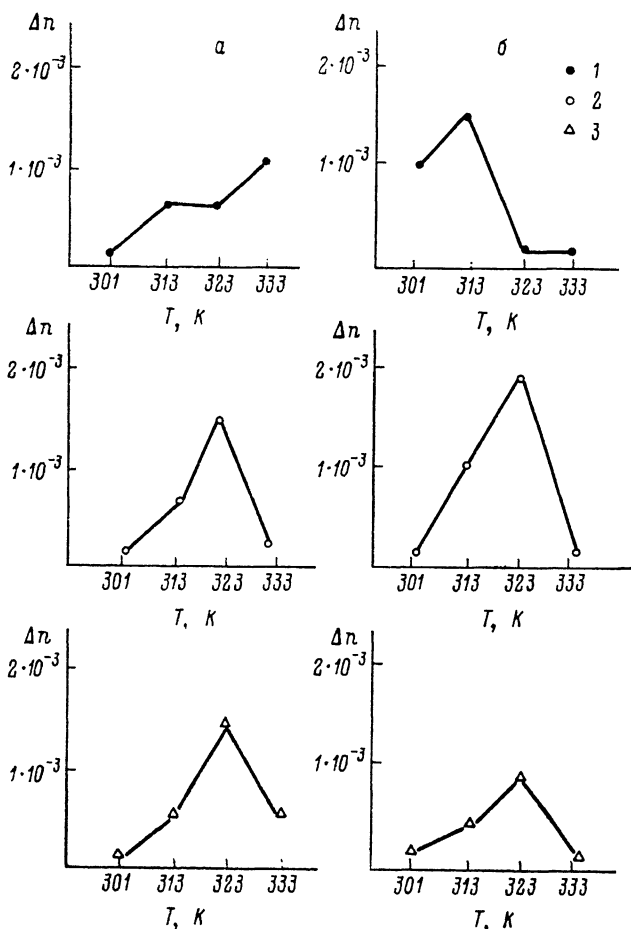


Рис. 4. Схема кристаллизационных текстур, формирующихся в образцах, подвергавшихся предварительному лазерному облучению гелий-неоновым лазером.

тельно контроля [7]. Комплекс химических реакций, которые могут протекать в рассмотренной системе, очень сложен [4], и анализ влияния на излучение ГНЛ является предметом самостоятельных исследований.

Зависимость структурных (рис. 3) и оптических (рис. 1) параметров от времени облучения имеют, как правило, вид глов-кривых с размытым максимумом в диапазоне 10—15 мин. При облучении свыше 20 мин исходные параметры системы восстанавливаются. В определенном смысле эти эффекты сходны с процессами записи и стирания информации и применимы в биоэлектронных устройствах. Оптимальные параметры рассмотренной метастабильной системы как рабочей среды биотехнических устройств могут достигаться соответствующим выбором химических (состав системы) и физических (температура, давление, мощность излучения) факторов. К определенным преимуществам такой системы следует отнести устойчивость записи (изменение n сохраняется в течение ≥ 6 ч,

параметры оптических ячеек стабильны в течение нескольких суток) и восприимчивость к низкоинтенсивным сигналам ($P=1-10$ мВт).

Авторы признательны Р. И. Минцу за полезное обсуждение и В. Н. Мещанову за помощь в измерении хемилюминисценции в системе лецитин—вода—перекись водорода.

Список литературы

- [1] Скопин С. А., Яковлева С. В. // Письма в ЖТФ. 1987. Т. 13. Вып. 2. С. 68—71.
- [2] Исков Г. В., Берестовский Г. Н. Динамическая структура липидного бислоя. М.: Наука, 1981. 290 с.
- [3] Липосомы в биологических системах // Под ред. Г. Грегориадаса, А. Аллисона. М.: Медицина, 1983. 384 с.
- [4] Казан В. Е., Орлов О. И., Прилипко Л. Л. Проблема анализа эндогенных продуктов перекисного окисления липидов. М., 1986. 136 с.
- [5] Иоффе Б. В. Рефрактометрические методы химии. Л.: Химия, 1983. 350 с.
- [6] Аракелян С. М., Чилингарян Ю. С. Нелинейная оптика жидких кристаллов. М.: Наука, 1984. 360 с.
- [7] Владимиров Ю. А., Арчаков А. И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. М.: Наука, 1972. 252 с.

Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
21 января 1988 г.
В окончательной редакции
26 апреля 1989 г.