

Vol. 1911. P. 100–102. 3. Mikityuk Z.M., Zarembo P.O., Murakhevich A.A. Anomalies in temperature dependence of electrooptical and structural parameters of nematic-cholesteric mixtures based on smectogenic matrix // Abs. of IV International Topical Meeting on Optics of Liquid Crystals. – USA. – Orlando. – 1990. – P. 118. 4. Mikityuk Z., Nevmerzhitska O. // The peculiarities of temperature dependence of nematic-cholesteric mixtures constants // European Conference on Liquid Crystals (ECLC–93). – Flims (Switzerland). – 1993. 5. Mykytyuk Z., Ivanytskyi V., Cherpak V., Fechan A. Liquid crystal as active element of sensor based on planar waveguide // Abstracts of XIV Conference on liquid crystal (Chemistry, Physics and applications), Poland, 2001, p. C9.

УДК 535.36

**І.Я. Андрусик**

Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра електронних приладів

## **ЕЛЕКТРОННЕ МОДЕЛЮВАННЯ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ БІООБ’ЄКТІВ**

© Андрусик І.Я., 2003

*Вивчено залежність хемілюмінесценції від складу буферного розчину. Досліджено умови виникнення хемілюмінесценції і пояснено виникнення частинної інверсійної заселеності в реакціях з накопиченням кінцевих продуктів. На основі запропонованої моделі пояснено результати експериментальних досліджень зроблених іншими авторами.*

*The chemiluminescence buffer solution dependencies was studied. The conditions of chemiluminescence arise was investigated and the partially inverse population arise in the reactions with final products accumulation was explained. On the basis of the proposed model the results of the experiments and the investigations carried on by other authors was explained.*

### **ВСТУП**

Проблема вільнорадикального окислення ліпідів (ВРО) є однією з важливих проблем у сучасній молекулярній біофізиці. Добре відомо, що в нормі ВРО неперервно відбувається у всіх тканинах живих організмів, і вільнорадикальні процеси, при їх низькій інтенсивності, є одним з типів нормальних метаболічних процесів. Як прискорення, так і гальмування ВРО в біооб’єктах призводить до патології [5, 8].

Процес ВРО супроводжується явищем хемілюмінесценції (ХЛ). Відповідно дослідження і пояснення явища ХЛ дозволить обґрунтувати можливості протікання ВРО і вчасно запобігти їх негативним наслідкам. Взаємодія –рекомбінація перекисних радикалів один з одним і є причиною виникнення ХЛ, яка, в свою чергу, може ініціювати фотохімічні процеси електронного збудження і радикалоутворення – з фізичного боку і розвиток паталогічного стану – з біологічного.

Хемілюмінесценція як можливість утворення інверсійної заселеності і підсилення потоку квантів визначається кінетикою електронно-збуджених станів (електронною

кінетику) в реагуючому розчині. Її основними процесами є: електронне збудження в ході реакції, електронна конверсія між збудженими станами, гасіння (конверсія в основний стан), спонтанні і стимульовані (вимушені) фотопереходи. Для біомолекулярних систем важлива також коливна релаксація в збуджених і основному електронних станах. У біомолекулярних системах до електронного збудження атомів та молекул призводять численні хімічні процеси та біологічні перетворення. Ці процеси відзначаються різноманітністю властивостей кінетики.

Власна ХЛ має, як правило, дуже низьку інтенсивність. Тому для її дослідження використовують активатори – з'єднання, які вступають в реакції з активними формами кисню або органічними вільними радикалами, в ході яких утворюються молекули продуктів у збудженому електронному стані. Одним з таких активаторів є люмінал (3-амінофлалевий гідрозид), а також перекис водню.

Ліпіди є субстратами ВРО. Вони входять до складу мембран і складаються з великої кількості ненасичених жирних кислот, здатних до окислення.

### Методика виконання експериментів та експериментальні дані

Вимірювання проводилися на біохемілюменометрі БХЛ-06. Чутливість приладу 100 кв/імп, коефіцієнт підсилення від 1 до 100. Температура підтримується в кюветному блоці з точністю до 1°C. До складу БХЛ-06 входить пристрій зв'язку з персональним комп'ютером.

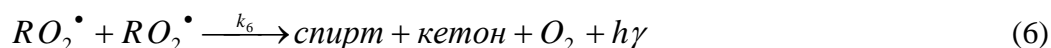
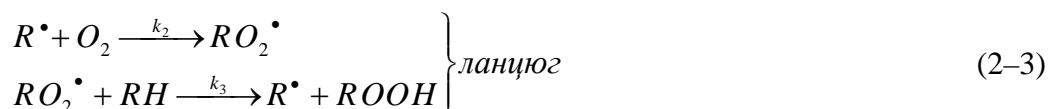
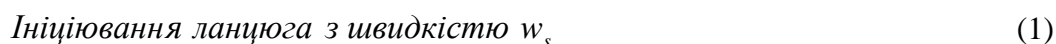
Дослідження проводилися на яєчному жовтку, який, за літературними даними, містить два типи ліпід-білкових комплексів, що за своїми фізико-хімічними властивостями відповідають фракціям ліпопротеїнів низької і дуже низької густини ПК [2]. Маточний розчин містив 50-відсотковий розчин жовтка і готувався зі свіжого яйця. Робочий розчин готувався з маточного шляхом розведення до потрібної концентрації.

У вимірювальну кювету вводилося 0,4 мл робочого розчину яєчного жовтка і досліджувався рівень стаціонарної ХЛ залежно від концентрації робочого розчину.

Було встановлено збільшення інтенсивності ХЛ залежно від концентрації. Але при дуже сильному розведенні розчину свічення майже не спостерігалось. ХЛ повністю зникла при 0,3 %. На проміжку від 0,4 % до 0,7 % з достатньою точністю можна говорити про лінійну залежність від концентрації.

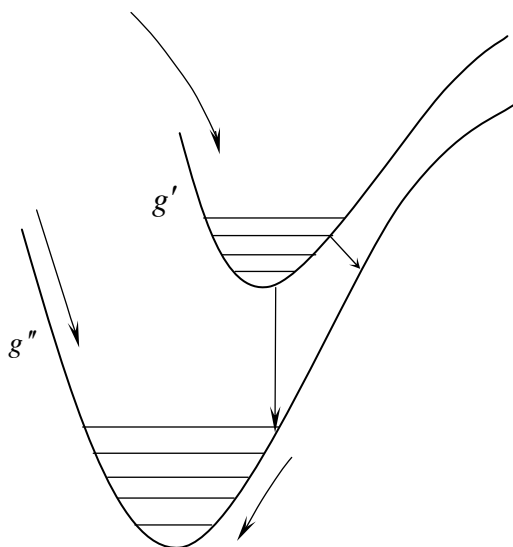
### Електронна модель ХЛ біосубстратів

ВРО вуглеводів та їх похідних являє собою ланцюгову радикальну реакцію. Радикалами, які ведуть реакцію, є вуглеводневий радикал  $R^\bullet$  і перекісний радикал  $RO^\bullet$ . Механізм першої стадії – утворення гідроперекису  $ROOH$  – складається з таких елементарних процесів [3]:



Збудження свічення відбувається в (4), (5) та (6) екзотермічних процесах за рахунок енергії, що вивільнюється при рекомбінації (або диспропорціонуванні) радикалів. У процес хемілюмінесценції найбільший внесок робить остання реакція [1]. Дослідимо хімічне збудження електронних станів молекул, яке виникає в результаті цієї реакції.

Кетони є кінцевими продуктами процесу реакції, які накопичуються в робочому об'ємі, а для часу, що є більшим за час розпаду збудженого стану кетонів, кількість продукту в основному стані є більшою, ніж у збудженому. Розглянемо схему хімічних перетворень (рисунок).



*Схема хімічної реакції двох електронних станів молекул з накопиченням продуктів: кривими стрілками показані вказані напрямки хімічних перетворень, прямими – радіаційні і безвипромінювальні переходи*

Нехай наслідком хімічної реакції є заселення основного  $g''$  і збудженого  $g'$  електронних станів. Умовою заселеності основного стану є

$$\frac{[P(g')]}{G_{g'}^e} < \frac{[P(g'')]}{G_{g''}^e} \quad (7)$$

де  $[P(g')]$  і  $[P(g'')]$  – кетони в збудженому і основному станах відповідно, а  $G_g^e$  – кратність виродження відповідного електронного стану. Нехай основний внесок в зміну коливних станів вносять процеси релаксації коливної енергії в поступальну ( $VT$  - релаксація), а при процесах дезактивації збудженого стану  $g'$  заселяється група коливних рівнів  $\nu''$ , яка знаходиться вище рівнів  $\nu'$ , на яких закінчуються фотопереходи  $g' \nu' \rightarrow g'' \nu''$ , заселеність визначається плинном частинок за коливними енергетичними рівнями.

Концентрація на довільному коливному рівні  $\nu$  визначається (використовуюючи квазістаціонарний розподіл за коливними рівнями) [7]:

$$[K(g)]_{\nu} = \left\{ t [1 - \exp(-\omega)] \exp(-\nu\omega) + [1 - \exp(-\nu\omega)] \tau_{VT}^{(\nu)} \right\} \frac{K}{1 - \exp[-(\nu+1)\omega]} \quad (8)$$

де  $K$  – константа швидкості реакції, яка приводить до утворення кетонів. Останній множник – це число актів хімічних перетворень в одиниці об'єму в одиницю часу, що призводять до утворення кетонів в основному та збудженому станах, тобто швидкість накачки ( $R = R_{g'} + R_{g''}$ );  $t$  – час проходження реакції;  $\omega \equiv h \omega_{g\nu} / kT$ ,  $T$  – температура середовища;  $\tau_{VT}^{(\nu)}$  – час коливної релаксації рівнів  $g$ ,  $\nu$ .

Провівши перетворення, враховуючи, що за формулою геометричної прогресії  $\sum_{k=0}^{\infty} q^k = \frac{1}{1-q}$  і те, що для  $t > \tau_{VT}$  (тобто основна частина молекул знаходиться вже на нижчих рівнях), ми можемо записати  $Rt = [K(g)]$ , формулу (8) отримуємо у вигляді

$$[P(g)]_{\nu} \approx [P(g)] \frac{\exp(-E_{g\nu}/kT)}{\sum_{\nu} \exp(-E_{g\nu}/kT)} + (1 - \exp(-E_{g\nu}/kT)) \tau_{VT}^{(\nu)} R, \quad (9)$$

де  $E_{g\nu}$  – енергія стану, що задається сукупністю квантових чисел.

Для збудженого стану  $g'$  час  $VT$ -релаксації порівняно з часом  $VT$ -релаксації стану  $g''$  є дуже малим. Тому

$$[P(g')]_{\nu'} = \frac{R_{g'} \exp(-E_{g'\nu'}/kT)}{(\tau_r^{-1} + \sum_{q,i} k_{q,i} [M_i]) \sum_{\nu'} \exp(-E_{g'\nu'}/kT)}, \quad (10)$$

де  $\frac{R_{g'}}{\tau_r^{-1} + \sum_{q,i} k_{q,i} [S_i]}$  визначає концентрацію молекул у стані  $g'$ . Збуджений стан  $g'$

розпадається радіаційно за час  $\tau_r$  та гаситься з константою швидкості гасіння  $k_{q,i}$  на компонентах нашого середовища  $M_i$  (medium-середовище).

Тоді критерій інверсії в коливній смузі  $g'\nu' \rightarrow g''\nu''$  для ліній з невеликою інтенсивністю

$$\frac{[P(g')]_{\nu'}}{G_{g'}^{(e)}} \sqrt{B_{g'\nu'}} > \frac{[P(g'')]_{\nu''}}{G_{g''}^{(e)}} \sqrt{B_{g''\nu''}}, \quad (11)$$

де  $B_{g\nu}$  – відповідний молекулярний фактор – запишеться у вигляді:

$$\frac{R_{g'}}{\tau_r^{-1} + \sum_{q,i} k_{q,i} [M_i]} \frac{\sqrt{B_{g'\nu'}}}{G_{g'}^{(e)}} \frac{\exp(-E_{g'\nu'}/kT)}{\sum_{\nu'} \exp(-E_{g'\nu'}/kT)} > [P(g'')] \frac{\sqrt{B_{g''\nu''}}}{G_{g''}^{(e)}} \frac{\exp(-E_{g''\nu''}/kT)}{\sum_{\nu''} \exp(-E_{g''\nu''}/kT)} + (1 - \exp(-E_{g''\nu''}/kT)) \tau_{VT}^{(\nu'')} \frac{\sqrt{B_{g''\nu''}}}{G_{g''}^{(e)}} (R_{g'} + R_{g''}) \quad (12)$$

Розглянемо перший випадок, коли найбільший внесок в нерівність робить останній доданок правої частини. За аналогією з квантовим виходом ХЛ [3] введемо коефіцієнт узагальненого квантового збудження:  $\mu = R_{g'} / (R_{g'} + R_{g''})$ . Ввівши також узагальнені константи швидкостей:  $\tilde{k}_q = \sum_i k_{q,i} [M_i] / [M]$ ,  $\tilde{k}_{VT}^{(\nu')} = \sum_i k_{VT}^{(\nu')} [M_i] / [M]$  і враховуючи, що

$(\tau_{VT}^{(v'')})^{-1} = \sum_i k_{VT}^{(v'')} [M_i]$ , а  $1 - \exp(-E_{g''v''}/kT) \approx 1$  (енергія стану значно більша за теплову енергію руху молекул рідини), отримаємо нерівності після перетворень нерівності:

$$\left( \mu \tilde{k}_{VT}^{(v'')} \frac{\exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g''}^{(e)} \sqrt{B_{g'v'}}}{\sum_{v'} \exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g'}^{(e)} \sqrt{B_{g''v''}}} - \tilde{k}_q \right) [M] > \tau_r^{-1}, \quad (13)$$

$$\mu \tilde{k}_{VT}^{(v'')} \frac{\exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g''}^{(e)} \sqrt{B_{g'v'}}}{\sum_{v'} \exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g'}^{(e)} \sqrt{B_{g''v''}}} > \tilde{k}_q, \quad (14)$$

$$[M] > [M]_{\min} = \left( \mu \tau_r \tilde{k}_{VT}^{(v'')} \frac{\exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g''}^{(e)} \sqrt{B_{g'v'}}}{\sum_{v'} \exp(-E_{g'v'}/kT) G_{g'}^{(e)} \sqrt{B_{g''v''}}} \right)^{-1}. \quad (15)$$

Якщо для робочих рівнів  $v''$  виконується умова, тобто основну роль відіграє перший доданок:

$$[P(g'')] \frac{\exp(-E_{g''v''}/kT)}{\sum_{v''} \exp(-E_{g''v''}/kT)} \gg \tau_{VT}^{(v'')} (R_{g'} + R_{g''}) \quad (16)$$

то отримаємо ще умову:

$$\frac{R_{g'}}{\tau_r^{-1} + \tilde{k}_q [M]} \frac{G_{g''}^{(e)} \sqrt{B_{g'v'}}}{G_{g'}^{(e)} \sqrt{B_{g''v''}}} > [P(g'')] \exp(-(E_{v''} - E_{v'})/kT) \frac{\sum_{v'} \exp(-E_{g'v'}/kT)}{\sum_{v''} \exp(-E_{g''v''}/kT)}. \quad (17)$$

Отримані нерівності описують умови, необхідні для існування ХЛ в біологічних системах при реакціях перекисного окислення ліпідів.

### Наслідки теорії та експериментальні дані

Умова (14) відображає явну залежність між швидкістю коливної релаксації і швидкістю гасіння електронного збудження молекули емітера на компонентах середовища. Швидкість  $VT$ -релаксації має бути значно більшою за швидкість гасіння (конверсії в основний стан). За рахунок того, що швидкість накачки однозначно визначається концентрацією, всі отримані нерівності являють собою вимогу на концентрації реагентів, продуктів і склад суміші, що впливають на швидкість гасіння.

Отримані співвідношення залежать від структури спектра молекули емітера ХЛ, кінетичних параметрів і властивостей розчину. Досліди підтверджують, що збільшення в ХЛ середовищі речовин, які впливають на процеси гасіння електронного збудження молекули емітера, зменшують інтенсивність ХЛ. Продування азотом люмінесцентної суміші призводить до зникнення свічення [9]. Відповідно, для ефективного спустошення рівнів  $g''$ ,  $v''$  в розчині необхідна присутність компонента, який слабо гасить молекулу емітера, але бере ефективну участь в процесах  $VT$ -релаксації. Таким компонентом можуть бути легкі інертні гази  $He$ ,  $Ar$ , що підтверджено експериментально [9]. Зокрема, в цій експериментальній роботі досліджувалася люмінолзалежна ХЛ у водному розчині  $NaCl/H_2O_2$ , а як відомо, цей вид ХЛ також відбувається з накопиченням кінцевого

продукту 3-аминофталату. Автори встановили, що при низьких концентраціях  $NaCl/H_2O_2$  продування аргоном майже не змінює інтенсивності ХЛ, але при достатньому розведенні 100мМ і більше встановлене суттєве зростання ХЛ. За рахунок того, що при продуванні азотом розчину фіксувалось зменшення ХЛ, факт збільшення ХЛ продуванням  $Ar$  не можна пояснити процесами перемішування розчину, а пояснення, наведені в цій роботі, не є достатніми.

З нерівностей (15) впливає обмеження нижньої границі концентрації молекул дезактиваторів (молекул субстрату). Існування нижньої границі концентрації молекул, а отже, розведеності субстрату, також продиктоване швидкістю  $V T$ -релаксації: необхідна швидша дезактивація нижніх рівнів ( $g'' \nu''$ ) порівняно з радіаційним розпадом стану  $g'$ . Проведені досліди підтверджують цей факт. При сильному розведенні яєчного жовтка (розчин робили нижче 0,3 %) свічення не відрізнялося від рівня шуму. Відповідно збільшення процентного складу розчину призводить до збільшення ХЛ.

### Висновки

Предметом дослідження було перекисне окислення ліпідів (ПОЛ). Ці процеси супроводжують цикли життя клітин живих організмів і є показниками життєздатності. Аномалії в механізмі ПОЛ призводять до патологій. Інформацію про ПЛО можна отримати з дослідження явища хемілюмінесценції, яка супроводжує ПОЛ.

Дослідження проводилися на яєчному жовтку. Було визначено, що при сильному розведенні яєчного жовтка ХЛ не спостерігається. Зі зменшенням ступеня розведення свічення збільшується (на проміжку від 0,4 % до 0,7 % з достатньою точністю можна говорити про лінійну залежність від концентрації).

Дані експериментів пояснено за допомогою електронної моделі. Знайдено умови необхідні для існування ХЛ в біологічних системах, при реакціях перекисного окислення ліпідів.

На основі запропонованої моделі пояснено відсутність свічення в сильно розведених середовищах. Обґрунтовано ряд фактів інших експериментальних робіт і показано, що моделюванням вихідного складу розчину згідно з запропонованими умовами можна впливати на перебіг процесу ХЛ.

1. Andrusyk I. The study of the kinetic and thermodynamic of the blood serum properties free-radical oxidation lipids applying the method of chemiluminescence // *Journal of Lviv polytechnic national university*, – 2002. – Vol. 458, – P.159–164.
2. Bulavin L.A., Zabolotna N.M. Non-thermal influence on the mm-range electromagnetic radiation on the peroxide oxidation of egg yolk lipoprotein // *Journal of physical studies*. – 2001. – Vol. 4, № 1, – P.108–114.
3. Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Высшая школа, 1989.
4. Владимиров Ю.А., Шерстнев М.П. Хемилуминесценция клеток животных. *Итоги науки и техники, Сер. Биофизика. Т. 24.* – М.: ВИНТИ, 1989.
5. Іванків О., Андрусик І., Настасюк О. Про вивчення плазми крові методом хемілюмінесценції // *Фізичний збірник НТШ*. – 2001. – Т. 4. – С. 394–399.
6. Измайлов И.А., Кочелав В.А. О коэффициенте усиления света в реакциях рекомбинации атомов галогенов // *Квантовая электроника*. – 1980. – Т. 7. № 12. – С.2543–2552.
7. Кочелав В.А., Мельников Л.Ю. Электронно-колебательная кинетика некоторых реакций

окислення металов // Хим. фізика. – 1983. – Т. 2. № 8, – С.1042–1045. 8. Пайкуш В.А., Іванків О.Л., Андрусик І.Я. Оцінка стану ліпідної пероксидації плазми крові у дітей з онкозахворюваннями методом хемілюмінесценції // Практична медицина. – 2003. – Т. 9. № 1. – С.133–135. 9. Воейков В.Л., Химич М.В. Усиление аргонмлюминолзависимой хемілюмінесценції в водном растворе  $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  // Биофизика. – 2002. – Т. 47. № 1. – С.5–12.

УДК 535.36

І.Є. Лопатинський, О.Є. Сушинський\*  
 Національний університет “Львівська політехніка”  
 кафедра фізики, кафедра електронних приладів\*

## ВИСОКОКОНТРАСТНІ РІДКОКРИСТАЛІЧНІ МОДУЛЯТОРИ ЛАЗЕРНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

© Лопатинський І.Є., Сушинський О.Є., 2003

**Досліджено процес розсіювання лазерного випромінювання в шарі індукованого холестерика. Запропоновано шлях збільшення величини контрасту для рідкокристалічних модуляторів на основі холестерико-нематичного переходу. Досліджувались суміші індукованих холестериків на трьох довжинах хвиль лазерного випромінювання 0,63 мкм, 1,15 мкм і 3,39 мкм із використанням запропонованої конструкції рідкокристалічної комірки.**

**The light scattering of laser radiation in induced cholesteric layers was investigated. The ways of contrast incrising for liquid crystal modulators based on cholesteric-nematic transition was repressed. The investigation of induced cholesteric mixtures was on the three waves of laser radiation 0,63 mkm, 1,15 mkm і 3,39 mkm and in the represented liquid crystal cells.**

Багатогранність завдань, які вирішуються за допомогою модуляторів випромінювання, обумовлює необхідність створення приладів із різними властивостями та параметрами.

Принципи модуляції світла, які використовуються в модуляторах світла, давно є загальновідомими. У більшості випадків вони базуються на зміні дійсної або уявної частини діелектричної проникності середовища, що приводить, відповідно, до модуляції фази або амплітуди випромінювання. Модуляція також можлива при деформації (внутрішній пружній або зовнішній геометричній) або структурних змінах середовища, які приводять до локальної зміни показника заломлення чи рельєфу поверхні матеріалу, до обертання площини поляризації хвилі випромінювання або до зміни здатності середовища розсіювати світло.

Сьогодні створення рідкокристалічних модуляторів лазерного випромінювання викликає великий інтерес, якому сприяє швидкий розвиток сучасної електроніки. Порівняно з твердотільними модуляторами рідкокристалічні є перспективнішими, оскільки дозволяють створювати компактні, з малим енергоспоживанням, дешеві модулятори лазерного випромінювання, сумісні з інтегральною схмотехнікою. Отже, існує потреба подальшого пошуку матеріалів, дослідження електрооптичних ефектів і створення приладів, які задовольняли б основні вимоги, а саме високі значення контрасту і глибини