

DISCHARGE PULSE SYSTEM FOR SPARK EROSION POWDERS OF METALS WITH A HIGH ELECTRICAL CONDUCTIVITY

A. Zhiltsov, V. Korobsky, S. Lapshin, G. Grankin

Annotation. *The results of work on creation of the experimental complex for dispersion of the bulk electric-conductive materials. The influence of the energy parameters of the discharge circuit to dispersing micro- and fractions of nanosized powder.*

Key words: *electric discharge, dispersing volume-tension, electric spark synthesis, plasma, metal powders*

УДК 631.3

ТЕОРЕТИЧНЕ ОБҐРУНТУВАННЯ МЕХАНІЗМУ КЕРУВАННЯ ВПЛИВОМ ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ НА БІОЛОГІЧНІ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ФОТОРЕАКТИВАЦІЇ

Л. С. Червінський, доктор технічних наук

Т. С. Книжка, кандидат технічних наук

О. І. Романенко, асистент

*Я. М. Луцак, аспірант**

e-mail: lchervinsky@gmail.com

Анотація. *Розглянуто теорію пояснення первинного механізму процесу фотореактивації, яка дає змогу прогнозувати цей процес та використовувати його реальних умовах одержання продукції тваринництва й птахівництва.*

Ключові слова: *фотореактивація, фотон, біологічні об'єкти, оптичне випромінювання*

Нещодавно встановлене явище фотореактивації, яке проявляється в зменшенні дії на біологічні системи та організми від короткохвильового оптичного випромінювання подальшим опроміненням більш довгохвильовим випромінюванням, привертає дедалі більшу увагу вчених фотобіологів усіх країн світу [1, 2].

Мета досліджень – визначення фотореактивації біологічної дії конкретної ділянки спектра оптичного випромінювання, як методу кількісного регулювання впливу на біологічний об'єкт.

Матеріали та методика досліджень. У роботі застосовуються методи оптичного аналізу в межах квантово-механічної теорії.

* Науковий керівник – доктор технічних наук, професор Л. С. Червінський

© Л. С. Червінський, Т. С. Книжка, О. І. Романенко, Я. М. Луцак, 2016

Результати досліджень. Аналіз явища фотореактивації дають можливість реалізувати пояснення механізму фотореактивації з позицій квантово-механічної теорії, суть якого полягає в залежності від енергії кванта оптичного випромінювання ($h\nu$), що діє на біологічний об'єкт. Відбувається поглинання кванта на визначеному «дозволеному» енергетичному рівні сприймаючої структури об'єкта. Кванти великої енергії поглинаються атомарними електронами, менш енергетичні фотони – поглинаються електронними оболонками молекул [3].

В основу пояснення процесу фотореактивації доцільно покласти механізм двоетапного фотонного поглинання оптичного випромінювання при ступінчастому або кооперативному збудженні електронів опромінюваного об'єкта. Можливість такого поглинання теоретично обґрунтували й експериментально довели академіки В. В. Овсянкін і П. П. Феофілов ще на початку 1970 р. [4, 5] та активно досліджував у подальші роки академік Д. М. Нікогосян.

З квантово-механічної теорії будови матерії відомо, що при дії кванта (фотона) оптичного випромінювання на молекулу речовини відбувається зміна її енергетичного внутрішнього стану в таких напрямках [9]:

1. Збільшується її електронна енергія, тобто електрони збуджуються на більш високі (дозволені) енергетичні рівні й зростає реакційна спроможність молекули.

2. Збільшується коливальна енергія молекули, зумовлена коливаннями атомів усередині молекули від перерозподілу поглиненої енергії та зростає температура молекулярного комплексу.

3. Змінюється ротаційна енергія, що відповідає за обертання всієї молекули або її частин і дещо змінюється просторова структура молекули.

У символічному вигляді викладене вище можна записати

$$h\nu = (E_e + E_k + E_p)_{кін} - (E_e + E_k + E_p)_{нач}, \quad (1)$$

де $h\nu$ – енергія кванта випромінювання, що поглинається;

E_e – енергія збудження електрону на більш високий орбітальний рівень;

E_k – енергія, що витрачається на коливання атомів у молекулі;

E_p – енергія, що витрачається на зміну ротаційного обертання молекули або її частин.

Якщо позначити частоти, що відповідають електронним, коливальним і ротаційним переходам молекули через ν , то можна записати квантовані значення розподілу енергії поглиненого молекулою фотона оптичного випромінювання

$$h\nu = h\nu_e + h\nu_k + h\nu_p \quad (2)$$

Експериментальними дослідженнями встановлено, що, залежно від складності структурної будови молекули і місця дії на неї фотона, частота фотонів ν_e відповідає ультрафіолетовому і, частково, видимому випромінюванню, ν_k – інфрачервоному випромінюванню і ν_p – мікрохвильовому випромінюванню.

Оскільки пояснення процесу фотореактивації з урахуванням трьох енергетичних складових взаємодії молекули є громіздким у викладенні, вважаємо допустимим подати пояснення первинного механізму дії оптичного випромінювання на тваринний організм (на рівні біомолекули) по взаємодії квантів випромінювання лише з електронними орбіталями молекули [6, 7].

Тобто, для спрощення пояснення механізму фотореакції приймаємо, що енергія поглинутих фотонів оптичного випромінювання, при опроміненні біомолекул, споживається лише електронами «дозволенних» енергетичних рівнів.

Виходячи з даного припущення, механізм процесу фотореактивації пояснюється так:

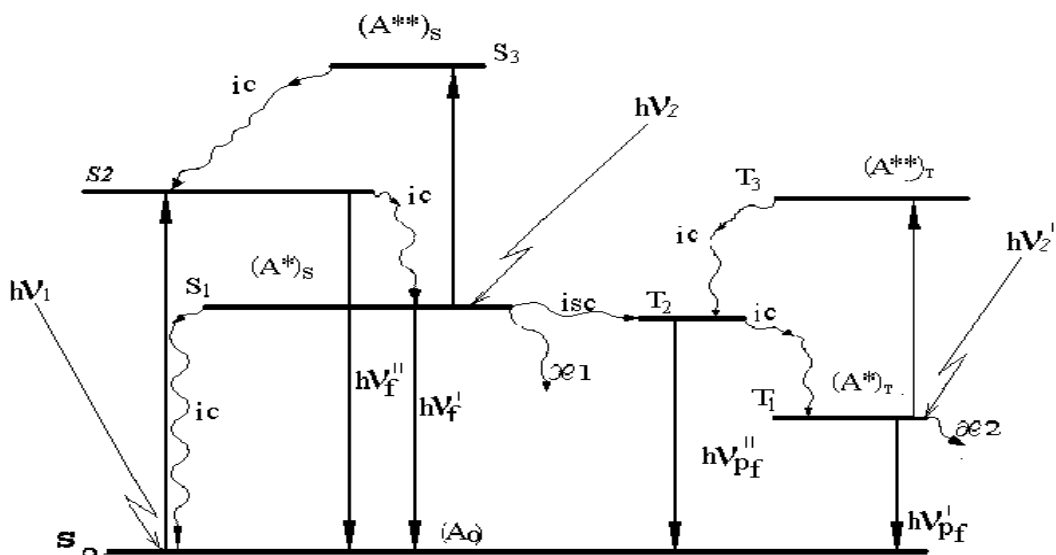
1. При опроміненні об'єкта, поглинена енергія квантів збуджує електрони атомів чи молекул на відповідні вищі «дозволені» енергетичні рівні, з яких відбувається деякий перерозподіл цієї енергії (за період $\tau \sim 10^{-10}$ с) і тому атоми (молекули, або їхній комплекс – клітина) переходять у більш стійкий збуджений стан, але з меншим рівнем енергії.

2. Якщо на цей об'єкт знову впливати випромінюванням, але більш довгохвильовим (із меншою енергією квантів), то можливе повторне збудження електронів на новий вищий енергетичний рівень, з якого електрони мають імовірність повернення на свій початковий енергетичний рівень із віддачею поглиненої (за два етапи збудження) енергії ближнім структурам або, випромінюючи її фотонами відповідної енергії. Таким чином, спостерігається фотореактивація первинного збудження біомолекули.

Дещо складніше описується процес реактивації, якщо молекула має тісніші зв'язки з іншими сусідніми і встигає вступити у фотохімічну реакцію, що спостерігається у високоорганізованих біооб'єктів при інтервалі часу між первинним і реактивуючим актами опромінювання більше, ніж 10^{-3} с) [8].

У цьому випадку, частина енергії реактивуючого фотона випромінювання витрачається на розрив міжмолекулярних електронних зв'язків, що утворилися в первинній фотореакції, полегшуючи відновлення молекул у початковий енергетичний стан.

Наочне уявлення про механізм ступінчастого двофотонного збудження молекули при фотореактивації надає узагальнююча схема передачі енергії по електронних рівнях біоорганічної молекули, розробленої нами на основі аналізу теоретичних матеріалів та енергетичної схеми запропонованої *K. Smith* [8]. Схему подано на рисунку:



Структурна схема взаємодії квантів оптичного випромінювання з електронами опромінюваної молекули

де $h\nu_1$ – енергія поглинання первинного (збуджуючого) кванта випромінювання

$h\nu_2, h\nu_3$ – енергія поглинання реактивуєчого кванта випромінювання;

$h\nu_f$ – енергія випромінювання можливої первинної флуоресценції;

$h\nu_f'$ – випромінювання можливої флуоресценції при фотореактивації;

$h\nu_{ph}$ – енергія випромінювання можливої первинної флуоресценції (із триплетного метастабільного енергетичного рівня);

$h\nu_{ph}'$ – енергія випромінювання флуоресценції при кооперативному процесі фотореактивації;

S_1, S_2, S_3, S_0 – основні синглетні дозволені енергетичні рівні (орбіталі) біомолекули;

T_1, T_2, T_3 – метастабільні триплетні дозволені енергетичні рівні (орбіталі) біомолекули.

Перерозподіл поглиненої енергії збудження безвипромінювальним шляхом позначений

ν_r – між «дозволеними» наявними підрівнями енергетичного рівня біомолекули;

i_c – між однойменними енергетичними рівнями молекули;

i_{sc} – між різнойменними енергетичними рівнями (синглет-триплетний або триплет-синглетний) молекули;

χ – витрати енергії на фотохімічну реакцію з іншою молекулою або її реструктуризацію (при неповній реактивації).

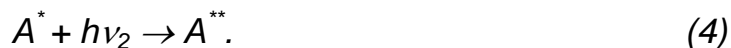
На схемі позначені всі ймовірно можливі зміни енергетичного стану біоорганічної молекули з трьома енергетичними рівнями збудження електронів.

Розглянемо процес ступінчастої двофотонної фотореактивації. При поглинанні фотона первинного випромінювання $h\nu_1$ молекула переходить

із вихідного (нейтрального) стану з енергією A_0 в збуджений (достатньо тривалий) стан A^* .



У цьому стані молекула поглинає квант вторинного (реактивуючого) випромінювання $h\nu_2$ і переходить у стан зі ще більшою енергією A^{**} .



Ймовірний час життя τ^{**} молекули в цьому стані малий і вона переходить у початкове енергетичне становище, випромінюючи короткохвильовий квант $h\nu'_f$ (причому $h\nu'_f \geq h\nu_1 > h\nu_2$, але $h\nu'_f < h\nu_1 + h\nu_2$),

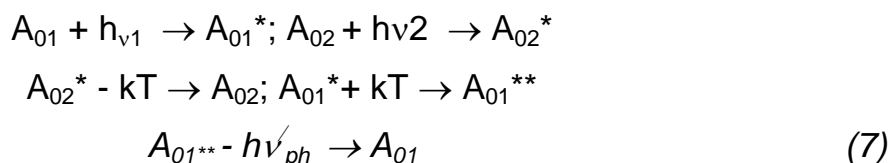


або безвипромінювально – віддаючи енергію збудження в сусідні молекули резонансним, індукційним або екситонним шляхом.



Сучасні дослідження підтверджують можливість також кооперативного двоквантового поглинання. У цьому випадку, первинний фотон випромінювання поглинається однією молекулою, а фотон реактивуючого випромінювання – іншою молекулою. Поглинена двома молекулами енергія мігрує до однієї з них, переводячи її в більш високий збуджений енергетичний стан, із якого ця молекула легко повертається в початковий, незбуджений стан A_0 з випромінюванням сумарно поглиненої енергії.

Цей процес записується таким чином :



Згідно із законом квантової еквівалентності Ейнштейна, число реагуючих молекул M пропорційно квантовому виходу фотореакції η

$$M = \eta N_\phi, \quad (8)$$

де N_ϕ – кількість поглинутих квантів випромінювання,

η – квантовий вихід фотореакції.

Тоді залежність кількості молекул, що беруть участь у фотопроцесі, від інтенсивності збуджуючого випромінювання з достатньою точністю можна описати такими виразами:

При ступінчастому збудженні молекули

$$\frac{dn^{**}}{dt} = n^* B_{23} \rho_{23} - n^{**} \frac{1}{\tau^{**}}, \quad (9)$$

$$\frac{dn^*}{dt} = n_0 B_{12} \rho_{12} - n^* (B_{23} \rho_{23} + \frac{1}{\tau^*}), \quad (10)$$

де n^* , n^{**} – число молекул у збудженому стані, відповідно, на первинному і реактивууючому енергетичних рівнях (A^* , A^{**});

B_{12} і B_{23} – ймовірності збудження електронів молекул, відповідно, на енергетичні рівні $S_1(T_1)$ і $S_3(T_3)$;

S_i , T_i – дозволені синглетний та триплетний енергетичні рівні збудження;

ρ_{12} і ρ_{23} – щільності потоку фотонів збуджуючого випромінювання, відповідно, з першого на другий та з другого на третій енергетичні рівні;

τ^* і τ^{**} – період часу знаходження молекул у першому і другому збуджених станах.

Розв'язок цих рівнянь дає можливість визначити кількість реактивованих молекул

$$n^{**} = n_0 \frac{B_{12} B_{23} \rho_{23} \tau^* \tau^{**} \rho_{12}}{1 + B_{23} \rho_{23} \tau^*}. \quad (11)$$

Аналіз рівняння (11) свідчить, що у випадку $B_{23} \rho_{23} \geq \frac{1}{\tau^*}$, число молекул у стані реактиваційного збудження визначатиметься спрощеним виразом

$$n^{**} = n_0 B_{12} \rho_{12} B_{23} \rho_{23} \tau^* \tau^{**}, \quad (12)$$

тобто число молекул у вищому фотореактивованому збудженому стані є пропорційним добутку щільності потоків випромінювання обох ступенів збудження (добутку інтенсивностей потоків фотонів збуджуючого і реактивууючого випромінювань).

Навпаки, якщо $B_{23} \rho_{23} \ll \frac{1}{\tau^*}$, то

$$n^{**} = n_0 B_{12} \tau^{**} \rho_{12}, \quad (13)$$

тобто число фотореактивованих молекул лінійно залежить від інтенсивності потоку випромінювання первинного збудження.

У випадку кооперативного механізму збудження фотореактивації, рівняння (12) і (13) записуються так

$$\frac{dn^{**}}{dt} = \alpha(n^*) - n^{**} \frac{1}{\tau^{**}}, \quad (14)$$

$$\frac{dn^*}{dt} = n_0 B_{12} \rho_{12} - n^* \frac{1}{\tau^*} - 2\alpha(n^*)^2, \quad (15)$$

де $\alpha(n^*)$ – кількість збуджених до першого енергетичного рівня молекул, які віддають енергію збудження сусіднім молекулам для переведення їх на другий збуджений рівень (коефіцієнт кооперативної взаємодії);

n^* – кількість молекул, у яких фотореактивується первинне збудження.

Аналогічно двофотонному збудженню, можна констатувати, що у випадку $\frac{n^*}{\tau} \gg 2\alpha(n^*)^2$ кількість збуджених до першого енергетичного рівня молекул визначається з виразу

$$n^* = n_0 B_{12} \rho_{12} \tau^* ; \quad (16)$$

збуджених на другий (реактивований) енергетичний рівень

$$n^{**} = \alpha n_0^2 B_{12}^2 \rho_{12}^2 (\tau^*)^2 \tau^{**} , \quad (17)$$

тобто кількість збуджених до фотореактивованого стану молекул у квадратичній степені залежить від інтенсивності збуджуючого випромінювання.

Якщо $\frac{n^*}{\tau} \ll 2\alpha(n^*)^2$, то кількість молекул, збуджених на обидва енергетичні рівні, визначається лінійною залежністю від інтенсивності потоку фотонів лише збуджуючого випромінювання

$$n^* = \frac{1}{2\alpha} n_0 B_{12} \rho_{12} , \quad (18)$$

$$n^{**} = \frac{1}{2} n_0 B_{12} \rho_{12} \tau^{**} . \quad (19)$$

Оскільки в процесі фотореактивації значна ймовірність відновлення початкового стану збуджених молекул із випромінюванням фотонів оптичного випромінювання (флуоресценції), енергія яких відповідає повній енергії на фотореактивацію, то кількість фотореактивованих молекул біооб'єкта можна визначити за інтенсивністю потоку цих фотонів, тобто за інтенсивністю флуоресценції, або в загальному випадку – за інтенсивністю і спектром люмінесценції.

Так, для випадку, коли випромінювальна дезактивація високоенергетичного збудженого стану (A^{**}) здійснюється за час, значно менший, ніж періоди життя проміжних станів (протилежний випадок – поки що неінформативний) вирази для визначення випромінювання люмінесценції при ступінчатому або кооперативному механізмі збудження мають такий вигляд:

- при ступінчатому збудженні молекул процес зміни інтенсивності їх люмінесценції, після припинення дії реактивуючого збудження, буде відповідати експоненціальному закону

$$n^{**}(t) = n_0^{**} \cdot e^{-t/\tau^{**}} \quad (20)$$

- залежність для визначення інтенсивності люмінесценції, у випадку кооперативного механізму фотореактивації, має вигляд

$$n^{**}(t) = n^{**} \frac{e^{-2t/\tau^*}}{[1 - 2\alpha\tau^* n^*(1 - e^{-t/\tau^*})]^2} \quad (21)$$

З (21) очевидно, що при кооперативному механізмі процес реактивації молекул другого збудженого стану є складною функцією від часу життя молекул у першому збудженому стані τ^* та кількості (концентрації) молекул у цьому стані, n^* .

Наявність у біологічних об'єктах, при їхньому опроміненні, двоквантового процесу поглинання енергії опромінювання, тобто практичне підтвердження запропонованого пояснення механізму фотореактивації біологічної дії конкретної ділянки спектра оптичного випромінювання можна визначити експериментальним шляхом за такою методикою:

- після первинного акту опромінення досліджуваного об'єкта короткохвильовим оптичним випромінюванням (необхідної біологічної дії) заміряти спектр його вимушеної люмінесценції;

- послідовно за першим опроміненням, вчинити керований акт опромінення об'єкта довгохвильовим випромінюванням, змінюючи час і інтенсивність цього реактивуючого випромінювання, і знову визначити спектр люмінесценції;

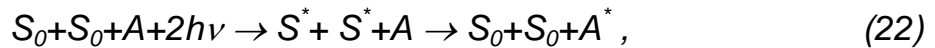
- у випадку виявлення двоквантового процесу поглинання, у спектрі люмінесценції буде спостерігатися зсув максимуму інтенсивності випромінювання у більш короткохвильову область (порівняно зі спектром люмінесценції від первинного опромінювання).

Варто зазначити, що основна складність виконання експериментів полягає в необхідності застосування джерел опромінення, що працюють як у безперервному, так і в імпульсному режимі, причому, тривалість імпульсів повинна бути сумісною з тривалістю міжмолекулярних процесів (близько 10^{-6} с). Іншою важливою особливістю експерименту є необхідність використання швидко реєструючих спектрофотометрів із високою чутливістю і широким спектральним діапазоном можливості вимірювання випромінювання оптичного діапазону.

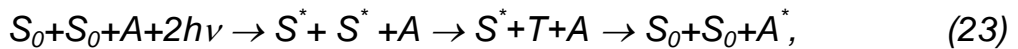
Класичні експериментальні дослідження, що підтверджують наявність ступінчастого й кооперативного двоквантового збудження молекул біологічних об'єктів, довели академіки В. В. Овсянкін і П. П. Феофілов [3] у дослідженнях на різноманітних рослинах. Автори відзначають переважно кооперативне збудження молекул, зумовлене високою організацією і складністю рослинних молекул.

Автори вирізняють такі основні схеми процесу фотореактивації поглиненої енергії

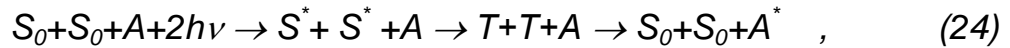
синглет-синглетна кооперація



синглет-триплетна кооперація



триплет-триплетна кооперація



де S_0 – основний енергетичний стан біологічної молекули;

S^* – збуджений синглетний енергетичний рівень (орбіталь) молекули;

T – триплетний (метастабільний) рівень збудження молекули;

A – акцептор (кооперативний приймач) енергії збудження (ним може бути аналогічна молекула або молекула-пігмент, реагуюча на випромінювання).

Отримана акцептором енергія може бути віддана у вигляді випромінювання люмінесценції з відновленням основного енергетичного стану збуджуваної молекули.

Висновки

При відомій будові органічних складових у біологічних об'єктах і визначених їх оптичних характеристиках: спектрах поглинання, відбивання, люмінесценції і т. д., із достатнім ступенем точності можна прогнозувати вплив тієї або іншої ділянки спектра оптичного випромінювання. При цьому можна підсилювати або зменшувати цей вплив більш довгохвильовим випромінюванням. Таким чином, створюються передумови оптичного регулювання дією фотобіологічного процесу (наприклад, можливо регулювати процеси утворення листя або квітів у рослин, строку їх дозрівання та інше).

Список літератури

1. Левин В. Л. Современное состояние проблемы фотореактивации / В. Л. Левин // Фотобиология животной клетки. – Л. : Наука. – 1979. – С. 96–107.
2. Мельник И. Л. Сравнительное действие УФ и ИК радиации на организм некоторых сельскохозяйственных животных / И. Л. Мельник // Ультрафиолетовое излучение и его применение в биологии. – Пушино-на-Оке : Изд-во АН СССР. – 1973. – С. 182–192.
3. Овсянкин В. В. Кооперативная сенсбилизация фотофизических и фотохимических процессов / В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов // Молекулярная фотоника. – Л. : Наука. – 1970. – С. 86–105.
4. Посудин Ю. И. Применение оптических стимулов в биологических исследованиях / Ю. И. Посудин, Л. С. Червинский // Методы и средства повышения надежности силового электрооборудования в условиях с. х. производства. – К. : УСХА. – 1984. – С. 62–70.
5. Самойлова К. А. Ослабление видимым светом эритемообразующего действия УФ-излучения на кожу человека / К. А. Самойлова, Н. В. Сущенко, С. М. Витушкина // Проблемы практической фотобиологии. – Пушино-на-Оке : Изд-во АН СССР. – 1977. – С. 25–30.

6. Шевель С. С. Действие ОИ на кожно-шерстный покров сельскохозяйственных животных / С. С. Шевель, Л. С. Червинский // Механизмы и оценка эффективности действия оптического излучения на биологические системы. – Пуццино : Изд. АН СССР. – 1985. – С. 77–85.

7. Chervinsky L. About the mechanism of photoreactivation of the biological objects / L. Chervinsky // The European Biomedical Optics Week. – Sanremo : BIOS. – 1997. – P. 28–30.

8. Smith K. The science of Photobiology / K. Smith. – N.Y. : Pl. Press, 1977. – 430 p.

9. Stieve H. The molecular mechanism of photoreception / H. Stieve. – Berlin : Springer-Verlag, 1986. – 506 p.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ МЕХАНИЗМА УПРАВЛЕНИЯ ДЕЙСТВИЕМ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ФОТОРЕАКТИВАЦИИ

Л. С. Червинский, Т. С. Книжка, А. И. Романенко, Я. Н. Луцак

Аннотация. *Рассмотрена теория объяснения первичного механизма процесса фотореактивации, позволяющая прогнозировать данный процесс и использовать его реальных условиях получения продукции животноводства и птицеводства.*

Ключевые слова: *фотореактивация, фотон, биологические объекты, оптическое излучение*

THEORETICAL BASIS OF THE MECHANISM OF ACTION OF OPTICAL RADIATION ON BIOLOGICAL SYSTEMS BASED ON PHOTOREACTIVATION

L. Chervinskiy, T. Knizhka, A. Romanenko, Y. Lutsak

Annotation. *The article deals with the theory explaining the primary mechanism of photoreactivation process that allows to predict the process and use of its real conditions producing meat and poultry products.*

Key words: *photoreactivation photon, biological objects, optical radiation*